

Strukturen und Strukturübergänge
der Nickel(110)- und der Platin(100)-Oberfläche.
Eine Untersuchung mit dem Raster - Tunnelmikroskop.

Eckard Ritter

Strukturen und Strukturübergänge
der Nickel(110)- und der Platin(100)-Oberfläche.
Eine Untersuchung mit dem Raster - Tunnelmikroskop.

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Eckard Ritter
aus Weissenburg

Juli 1987

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl
2. Dr.habil. R.J. Behm

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1984 bis Juli 1987 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität München unter der Leitung von Prof.Dr.G.Ertl und Dr.habil.R.J.Behm im Institut für Kristallographie und Mineralogie angefertigt.

Herrn Prof.Dr.G.Ertl bin ich für die Möglichkeit, diese Arbeit anzufertigen, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr.habil.R.J.Behm danke ich für thematische Anregungen, Zusammenarbeit und Diskussionen.

Herrn Dr.W.Hösler danke ich für die Einarbeitung und ein
lehrreiches Jahr der Zusammenarbeit.

Herrn J.Wintterlin danke ich für eine sehr angenehme
gemeinsame Zeit im Labor und gute Zusammenarbeit.

Für ihre Mitarbeit danke ich Herrn G.Pötschke,
Herrn Dr.K.Jamison und Herrn H.Höfer.

Herrn Prof.Dr.T.N.Rhodin danke ich für sein lebhaftes
Interesse und lehrreiche Diskussionen.

Für ihre bereitwillige Hilfe bedanke ich mich bei
Frau B.Eisenhut und Herrn Ch.Ettl.

Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie und
Mineralogie, namentlich Frau R.Wunderlich,
Herrn K.Antesberger, Herrn J.Csiszar, Herrn P.Holler,
Herrn H.Plöckl und Herrn W.Schmidt danke ich für ihre
jederzeit spontane Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Inhalt

1. Einleitung	
2. Experimentelle Grundlagen	5
2.1. Das Tunnelmikroskop (STM)	5
2.2. Die Aufnahme eines Rasters	8
2.3. Die Präparation der Oberflächen und der Spitze	11
3. Zur Charakteristik der STM-Abbildung	13
3.1. Topographie	14
3.2. Ortsaufgelöste Messung der Tunnelbarriere und Spektroskopie	21
3.3. Die Rolle der Oberflächendiffusion bei Adsorptionsexperimenten	28
3.4. Die Wirkung des Tunnelkontaktes auf die Oberfläche	31
4. Die Reaktion der Nickel(110)-Oberfläche mit Sauerstoff	36
4.1. Strukturmodelle und Strukturübergänge der geordneten Phasen	36
4.2. Ergebnisse zur Struktur der Ni(110)/O - Phasen	44
4.2.1. Die chemisorbierten Phasen Ni(110)/O-2x1 und -3x1	44
4.2.2. Das 9x4-"Pseudo-Oxid"	53
4.2.3. Ungeordnete adsorbierte Strukturen	57

4.3. Ergebnisse zur Kinetik der O-induzierten Strukturübergänge	61
4.3.1. Der Übergang $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ bei 470K	61
4.3.2. Der Übergang $1 \times 1 + (2 \times 1/3 \times 1) \rightarrow 9 \times 4$ bei 420K	69
4.3.3. Die O_{ad} -induzierte Rekonstruktion bei 340K	75
4.4. Zusammenfassung	78
5. Strukturübergänge der Platin(100)-Oberfläche	80
5.1. Zur Struktur der hexagonal rekonstruierten Pt(100) - Oberfläche	80
5.2. Die Aufhebung der Rekonstruktion durch Adsorbate	85
5.3. Thermisch aktivierte Strukturübergänge der Pt(100)-Oberfläche	95
5.4. Selbstdiffusion der Pt(100)-Oberfläche bei 700K	106
6. Zusammenfassung	115
Literaturverzeichnis	119

1. Einleitung

Das Raster-Tunnelmikroskop /1-4/ hat seinen Namen vom quantenmechanischen Tunneleffekt /5,6/, den es ausnützt: ein Teilchen kann eine Potentialbarriere, an der es nach der klassischen Mechanik reflektiert würde, durchdringen. Diese Situation liegt auch vor, wenn zwei Elektroden durch einen Abstand von wenigen Ångstrom ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$) getrennt sind. Das Vakuum bildet dann die Potentialbarriere für die Leitungselektronen. Wenn zwischen den Elektroden eine Spannung V angelegt wird, dann fließt ein Strom I , der auch von der Barrierenhöhe ϕ und vom Abstand s abhängt. Näherungsweise gilt /3,4/:

$$I = (V/s) \cdot \exp(-A\phi^{1/2}s); \quad A = 1.0 \text{ eV}^{-1/2}\text{Å}^{-1}.$$

Beim Tunnelmikroskop ist die eine Elektrode die zu untersuchende Oberfläche - die Probe, die andere eine Metallspitze - die Sonde. Sie tastet die Oberfläche in konstantem Abstand ab, wobei die Meßgröße zur Abstandsregelung der Tunnelstrom I ist. Dadurch entsteht ein Linienraster, das die Topographie der Oberfläche wiedergibt. Das Raster-Tunnelmikroskop wird im folgenden auch als STM (Scanning Tunneling Microscope) bezeichnet. Einzelheiten der Funktion, der Experimentiertechnik und der Präparation von Oberflächen und Spitze sind in Kapitel 2 beschrieben.

Komplementär zur Topographie der Oberfläche kann auch die Barrierenhöhe und der Leitwert des Tunnelkontaktes ortsabhängig gemessen werden. Die Meßmethoden und Eigenschaften der Abbildung sind Gegenstand von Kapitel 3. Insbesondere wird die Auflösung des STM im Hinblick auf die Strukturabbildungen der Kapitel 4 und 5 diskutiert. Das Tunnelmikroskop kann Strukturen einer Oberfläche mit einer Genauigkeit von einigen Ångstrom lateral und ca. 0.1Å vertikal identifizieren. Deshalb ist es möglich, rekonstruierte Oberflächen lokal abzubilden.

Die Oberfläche eines Kristalls wird als rekonstruiert bezeichnet, wenn die Netzebenen der ersten Atomlagen sich in ihrer Translationssymmetrie von Netzebenen gleicher Orientierung im Kristallinnern unterscheiden /7/. Die treibende Kraft für die Rekonstruktion ist die Minimierung der freien

Enthalpie des Kristalls. Bei Anwesenheit eines Adsorbats hängt diese auch von der spezifischen freien Adsorptionsenthalpie und von der Bedeckung θ ab. Es ist daher möglich, daß die adsorbatfreie Oberfläche eines Kristalls nicht-rekonstruiert ist und durch Adsorption rekonstruiert. Ein Beispiel ist die Nickel(110)-Oberfläche. Durch Adsorption von Sauerstoff bildet sie mit zunehmender Bedeckung θ verschiedene rekonstruierte Phasen, die durch ihre Translationssymmetrie gekennzeichnet sind: 2×1 , 3×1 , 9×4 . Die Notation gibt die Größe der Einheitszelle an, bezogen auf die Einheitsvektoren des Grundgitters /8/. Die Platin(100)-Oberfläche ist dagegen im thermodynamischen Gleichgewicht rekonstruiert und Adsorbate können die Rekonstruktion aufheben.

Rekonstruierte Oberflächen werden in dieser Arbeit nicht nur lokal aufgelöst, um sie in Bezug auf Strukturmodelle zu diskutieren. Die STM - Technik wird auch eingesetzt, um strukturelle Phasenübergänge /12,38/ sichtbar zu machen. Zum Beispiel wird eine Testfläche von ca. $(1000\text{\AA})^2$ wiederholt gerastert, wobei gleichzeitig ein Adsorbat die Oberfläche verändert. Man erhält dann eine Bildfolge, die den räumlichen Fortschritt des Strukturübergangs abhängig von der Bedeckung θ wiedergibt. Experimenteller Parameter ist die Dosis, die in Langmuir ($1\text{L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) angegeben wird. In Abschnitt 3.3. wird diskutiert, inwieweit die Anwesenheit der Spitze die Adsorptionskinetik - d.h. die Abhängigkeit der Bedeckung von der Dosis beeinflussen kann.

In Kapitel 4 werden rekonstruierte Phasen der mit Sauerstoff bedeckten Ni(110)-Oberfläche lokal aufgelöst abgebildet und im Bezug auf Strukturmodelle und die durch eine Anzahl anderer Methoden bekannten Eigenschaften der Systeme Ni/O /20/ diskutiert (4.1., 4.2.). Die Ni(110)/O- 2×1 - und die $-3 \times 1(\theta=2/3)$ -Phase werden durch die Abtastung als wellige Flächen dargestellt mit zweifacher bzw. dreifacher Periode des Oberflächengitters in $[1\bar{1}0]$ -Richtung.

Die 9×4 -Phase wird als zweidimensional periodische Fläche gezeichnet, wobei die Strukturabbildung auch eine qualitative Auskunft über ihre chemische Natur enthält: die Fläche konstanten Tunnelstroms ist wesentlich stärker korrigiert als bei der 2×1 - und der 3×1 -Phase, in denen der Sauerstoff durch Chemisorption gebunden ist /26/. Dies weist,

zusammen mit der orts aufgelösten Messung des Leitwertes, auf lokalisierte elektronische Zustände hin, die gerade ein Oxid kennzeichnen /20,25/.

In Abschnitt 4.3. wird die Wechselwirkung der Ni(110)-Oberfläche mit Sauerstoff durch Serien von Rastern in Abhängigkeit von der Bedeckung - bzw. der Dosis - dargestellt. Dabei muß auf die lokale Auflösung der Strukturen verzichtet werden, um die Ausbreitung der Strukturübergänge auf möglichst großen Testflächen sichtbar zu machen. Die Einschränkung ist nicht prinzipiell, sondern technisch gegeben durch die Frequenz der Datenaufzeichnung (2.2.). Für den Übergang 1×1 (unrekonstruiert) $\rightarrow 2 \times 1$ ergibt sich dennoch eine Interpretation der Ergebnisse, die mit den Strukturabbildungen und auch mit den makroskopischen Eigenschaften des Systems Ni(110)/O konsistent ist /13/.

In Kapitel 5 werden zunächst die lokale und die Domänenstruktur der rekonstruierten Gleichgewichtsphase der adsorbatfreien Pt(100)- Oberfläche abgebildet /14,15/. Diese Phase wird als 'hexagonal' bezeichnet, weil sie prinzipiell erklärbar ist durch eine hexagonal dicht gepackte erste Atomlage, die der nicht-rekonstruierten Unterlage angepaßt ist. Dadurch entsteht eine im wesentlichen eindimensional wellige Oberfläche. Das Tunnelmikroskop bildet eine 'hex.-Domäne' dementsprechend durch eine regelmäßige Anordnung von Rillen ab, die ca. $0.5 \text{ \AA}$ tief und $14 \text{ \AA}$ breit sind (5.1.).

Der Übergang in die 1×1 -Phase, d.h. die Aufhebung der Rekonstruktion, durch die Adsorbate CO, NO und Äthylen wird in Abschnitt 5.2. in seiner räumlichen Entwicklung dargestellt. Die STM-Abbildungen machen verschiedene Keimbildungs- und Wachstumsprozesse sichtbar. Es wird gezeigt, daß die Anisotropie einer 'hex.-Domäne' auch anisotropes Wachstum der umgewandelten Bereiche - adsorbatbedeckte 1×1 -Phase in 'hex.-Umgebung' - bedingt.

Der Mechanismus der Keimbildung hängt von der Art des Adsorbats ab: während bei Adsorption von CO oder NO die Bildung der 1×1 -Phase nicht erkennbar durch Defekte der Oberfläche beeinflußt wird, beginnt bei der C_2H_4 -induzierten Umwandlung das 1×1 -Wachstum an Stufen - die beiden Fälle sind Beispiele für homogene und heterogene Keimbildung /17,18/.

Wenn die 1×1 -Phase durch Adsorption aus der 'hex.'-Phase gebildet wird, dann ist die Oberfläche zu ca. 20% mit Pt-Inseln einer Monolage bedeckt, da die Teilchendichte in der 'hex.'-Phase höher ist. Falls diese Inselphase mit CO oder NO bedeckt ist, dann geht sie durch Heizen im Vakuum wieder in rekonstruierte Phasen über. Solche thermisch aktivierten Strukturübergänge können wegen der thermischen Ausdehnung des Kristalls nicht während der Abtastung untersucht werden. In Abschnitt 5.3. wird die Inselphase kurz bei verschiedenen Temperaturen getempert und dann bei niedrigerer Temperatur abgebildet. Man erhält dadurch Zwischenzustände des $1 \times 1 \rightarrow$ 'hex.'-Übergangs, in denen die Oberfläche teilweise schon rekonstruiert ist, aber auch noch Inseln enthält. Der mittlere Inselabstand als Funktion der Heiztemperatur wird in Zusammenhang mit der Diffusionslänge von Pt-Atomen während des Heizens diskutiert.

Eine 1×1 -Inselphase, die durch C_2H_4 -Adsorption bei 700K präpariert wird, ist nicht stabil: die Inseln lösen sich durch Selbstdiffusion der Oberfläche auf. Dies wird durch eine Folge von Topographien bei dieser Temperatur direkt abgebildet (5.4.). Die Ablösung einzelner Atome von einer Stufe sollte auch der ratenbestimmende Schritt bei der Selbstdiffusion sein, die durch Massentransfer-Techniken gemessen wird /89/. Es zeigt sich, daß innerhalb eines einfachen Modells für die Inselauflösung die Aktivierungsenergien der beiden Prozesse angenähert übereinstimmen.

2. Experimentelle Grundlagen

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden an einem Tunnelmikroskop durchgeführt, das R.J.Behm und W.Hösler aufgebaut haben. Die Grundlage der Konstruktion von Abtastvorrichtung, Probenpositionierung und Schwingungsdämpfung war eines der ersten Modelle von Binnig und Rohrer /2/.

2.1. Das Tunnelmikroskop (STM)

Das Prinzip des STM (Scanning Tunneling Microscope) zeigt Abb.2-1: eine Metallspitze (T) bildet mit der Probe (S) einen Tunnelkontakt. Sie kann durch Piezoelemente (x,y,z) positioniert werden. Während sie parallel zur Oberfläche bewegt wird (x,y), hält ein Regelkreis durch Messung des Tunnelstroms den Abstand Δz konstant. Die Steuerspannung am z-Piezoelement ergibt als Funktion der Steuerspannungen für die Parallelbewegung ein Profil der Oberfläche /4/.

Die Piezoelemente bilden ein orthogonales Dreibein und sind mit ihren freien Enden an einem Rahmen befestigt. Im Ursprung des Dreibeins sind sie durch eine Halterung zusammengefaßt, in der auch die Tunnelspitze befestigt ist. Da die maximale Auslenkung der Piezostäbe (ca. 1.5μ) klein gegen ihre Länge (ca. 5 cm) ist, können die Bewegungen in den drei Raumrichtungen als voneinander unabhängig betrachtet werden. Die Konversion der Piezoelemente beträgt ca. $17 \text{ \AA}/\text{V}$. Zur Eichung im Bereich kleiner Auslenkungen dient der Probenkristall selbst. Die Basisgröße ist damit die aus der Röntgenbeugung bekannte Gitterkonstante. Die vertikale (z) Auslenkung der Spitze wird durch Vermessen von Stufen geeicht. Die lateralen (x,y) Auslenkungen können an Überstrukturen rekonstruierter Kristalloberflächen geeicht werden. Zur Kontrolle, vor allem, weil nicht a priori feststeht, daß es sich bei den kleinsten beobachteten Stufen wirklich um Monostufen handelt, kann man den x-Piezo relativ zum z-Piezo eichen. Dazu wird die Oberfläche in einen Winkel von z.B. 45° zur Spitze gestellt und die gemittelte z-Auslenkung relativ zu gegebener x-Auslenkung gemessen.

Während der Messung beträgt der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche nur wenige Ångström. Deshalb muß das System gegen mechanische Einwirkungen - Gebäudeschwingungen, Trittschall, Vibrationen der Pumpen - abgeschirmt sein. Dies wird durch ein zweistufiges Federsystem erreicht, das durch eine Wirbelstrombremse und Vitonelemente gedämpft ist.

Das STM hängt mit dem Federsystem und dem Probenmanipulator an einem Drehflansch in der Mitte des Rezipienten. Damit kann die Probe zur Präparation positioniert werden. Für die Messung wird der Probenhalter vom Manipulator auf die sogenannte Laus gesetzt. Dies ist ein Piezokörper, der in Schritten von ca. 1μ die Probe zur Spitze transportiert /2/. Nach jedem Schritt bewegt sich die Spitze auf die Probe zu und prüft über den Tunnelstrom, ob sie schon Reichweite der Piezoabtastung ist.

Das UHV(Ultra-Hochvakuum)-System enthält die in Oberflächenphysik üblichen Geräte zur Präparation und Charakterisierung der Proben: LEED (Elektronenbeugung) /8/, Auger-Elektronenspektroskopie /8/, Ionenkanone und Quadrupol-Massenspektrometer. Das UHV erzeugt eine Ionen-Zerstäuberpumpe (Basisdruck $2 \cdot 10^{-10}$ mbar = $2 \cdot 10^{-8}$ Pa); während der Präparationszyklen wird eine Turbomolekularpumpe hinzugeschaltet.

2.2. Die Aufnahme eines Rasters

Der Betrieb des Tunnelmikroskops ist mit der Aufnahmetechnik des Rasterelektronenmikroskops vergleichbar. Anstelle des fokussierten Elektronenstrahls bewegt sich die Spitze über die Oberfläche und erzeugt ein Linienraster, das im folgenden auch als 'Scan' bezeichnet wird. Die Meßgröße, die an einer Stelle (x,y) abgenommen wird, kann - analog zum Elektronenmikroskop - der Tunnelstrom $I(x,y)$ sein oder die Auslenkung $\Delta z(x,y)$, die nötig ist, um den Tunnelstrom auf einem fest eingestellten Wert zu halten. Die erste Methode, die als 'fast scan' bezeichnet wird, wurde für diese Arbeit nicht verwendet. Der Scan bei konstantem Tunnelstrom ergibt mit $z(x,y)$ eine Topographie der Oberfläche, vgl. 3.1.

Bei neuen Systemen werden der x,y -Scan, die Datenerfassung und -speicherung sowie die Echtzeitabbildung der Topographie digital gesteuert /58/. Bei unserem System, das derzeit weiterentwickelt wird, werden die Daten digitalisiert, aber der Scan wird durch Funktionsgeneratoren gesteuert und ein x,y -Schreiber dient als Monitor, Abb.2-1.

Während ein Elektronenstrahl fast beliebig schnell positioniert werden kann, ist dies bei der Tunnelspitze selbstverständlich nicht möglich. Die Bedingung, daß der durch Strom und Spannung vorgegebene Abstand des Tunnelkontaktes innerhalb $<0.1\text{\AA}$ konstant bleibt, kann nur aufrechterhalten werden, wenn die Frequenzen der z -Bewegung unterhalb der mechanischen Eigenfrequenzen des Systems liegen. Die Reaktion der Piezobewegung auf die Steuerspannungen kann auf der entsprechenden Zeitskala als trägheitsfrei gelten. Das gilt aber nur im Kleinsignalbereich, also für die z -Bewegung zur Aufzeichnung des Oberflächenprofils ($\Delta z = 0.1\text{--}10\text{\AA}$). Die x,y -Bewegungen gehen über maximal $3500\text{\AA}$ und werden durch Polarisierungseffekte verzerrt, die z.B. ein 'Nachlaufen' nach einem Wechsel der Scan-Richtung bewirken /59/. Diese Störung ist nur bei kleinen Scan-Geschwindigkeiten, z.B. $v_x = 30\text{\AA/s}$, zu vernachlässigen. Bei nicht zu hohen Scan-Geschwindigkeiten kann der Effekt fast eliminiert werden, wenn nur die Scan-Linien einer Richtung zu einer Topographie zusammengefaßt werden. Man erhält dann jeweils zwei Topographien, die leicht gegeneinander verschobene Strukturen zeigen /120/.

Eine weitere zeitlich Beschränkung hängt nicht von den mechanischen Eigenschaften des Systems ab: die A/D-Wandlungsrate bei der Datenerfassung. Bei den vorliegenden Messungen wurden meist 200 Datensätze/s eingelesen; die obere Grenze lag bei 400s^{-1} .

Die Zeit, die eine Messung brauchen darf, hängt von der sog. thermischen Drift ab. Schon kleine zeitliche Änderungen der Proben temperatur verändern die relative Lage von Spitze und Probe so stark, daß die Abbildung verzerrt wird. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Metallteile liegt im Bereich 10^{-5}K^{-1} ; der Durchmesser des Probenhalters beträgt ca. 2cm. Deshalb lassen schon Temperaturänderungen von 10^{-4}K/s die Testfläche mit einer Geschwindigkeit von $0.1\text{--}1\text{\AA/s}$ unter der Spitze weglaufen. Für eine Serie von Topographien der gleichen Testfläche - wenn die Dynamik eines Strukturübergangs aufgenommen wird - stehen daher nur einige Minuten zur Verfügung, was bedingen kann, daß man die Punktdichte verringern muß, z.B. auf 1 Datensatz/ $10\text{\AA}$. In diesem Fall wird die laterale Auflösung also durch die Erfassungsrate und nicht durch die Geometrie der Spitze - vgl.3.1. - begrenzt. Der x,y-Scan wird mit einem Funktionsgenerator gesteuert, der mit einem schnellen und einem langsamen Dreieckssignal das Linienraster erzeugt (Abb.2-1). Typische Frequenzen sind $v_x = 0.2\text{s}^{-1}$, $v_y = 0.04\text{s}^{-1}$. Das x,y-Koordinatensystem der Rampen kann relativ zum Piezodreibein gedreht werden. Bei den Ni(110)-Aufnahmen bezeichnet α den Winkel zwischen $[1\bar{1}0]$ und x-Achse.

Einige Raster wurden nur mit einer Scan-Komponente aufgenommen. Ist beispielsweise $\Delta y \equiv 0$, dann entsteht eine quasi-eindimensionale Topographie; in y-Richtung ändert sich das Bild nur langsam, durch thermische Drift. Es gibt zwei Gründe für diese Meßmethode.

Erstens: während des 1D-Scans werden durch ein Adsorbat Strukturveränderungen induziert. In diesem Fall erhält man, wenn man bei der graphischen Wiedergabe der Daten einen Vorschub/Linie addiert, eine $z(x,t)$ -Darstellung der Reaktion, ein Beispiel zeigt Abb.5-5. Wenn der Fortschritt einer Reaktion auf der Oberfläche nur eindimensional durch $z(x,t)$ bzw. $z(x,\theta)$ dargestellt wird (θ ist der Bedeckungsgrad), dann ist über die Ausbreitung des Strukturübergangs noch zu wenig

bekannt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den x,t-Scan als Indikator für den Beginn des Wachstums umgewandelter Bereiche zu nehmen, und dann die teilweise fortgeschrittene Reaktion räumlich darzustellen, z.B. Abb.5-5/5-6. Experimentell einfacher ist es, eine Serie von 2D-Scans über derselben Testfläche aufzunehmen, wobei gleichzeitig adsorbiert wird, z.B. Abb.5-7. Der Nachteil ist, daß die langsame Scan-Komponente die θ -Skala mit enthält. Man kann die Skalen aber durch möglichst niedrige Dosierung weitgehend trennen, so daß jedem x,y-Bild näherungsweise ein θ -Wert - experimenteller Parameter ist die Dosis - zugeordnet werden kann, z.B. Abb.4-13.

Die zeitliche Einschränkung ist dabei aber wegen der thermischen Drift die Frequenz der Datenaufnahme. Bei den Adsorptionsexperimenten wurde daher oft auf hohe laterale Auflösung verzichtet, um stattdessen in gleicher Zeit größere Flächen abbilden zu können. Typische Parameter (Serie der Abb.4-13) sind:

Fläche: $1800\text{\AA} \times 800\text{\AA}$

Raster: $\Delta x = 7\text{\AA}$, $\Delta y = 16\text{\AA}$

Zeit pro Bild: 60s.

Zweitens: große Domänen sollen mit hoher Auflösung vermessen werden. Dann wird pro Linie über z.B. $\Delta x = 500\text{\AA}$ eine hohe digitale Auflösung von z.B. 2 Datensätze/ $\text{\AA}$ erreicht, aber die Meßzeit/Linie beträgt einige Sekunden, so daß die y-Komponente wegen thermischer Drift auf dieser Skala ungenau ist. In diesem Fall ist es sinnvoll, gleich die Drift als Vorschub zu benutzen, um den absoluten y-Vorschub pro Zeile klein zu halten. Einen solchen 1D-Scan zeigt die Abb.4-4 der Ni(110)-3x1 Struktur. Von einem 2D-Bild, Abb.4-3, ist bekannt, daß die 3x1-Phase durch Rillen parallel [001] dargestellt wird. Im 1D-Scan der Abb.4-4 ist damit diese Achse zu identifizieren. Die 2D-Struktur entsteht durch Drift in x- und y-Richtung, $\alpha = \angle(x, \bar{1}\bar{1}0) = 30^\circ$. Die $[\bar{1}\bar{1}0]$ - bzw. die x-Komponente erhält man aus dem Unterschied der 3x1-Perioden für die beiden Scan-Richtungen (+,+) und damit die scheinbare Lage der [001]-Achse, $\alpha' = 6^\circ$. Daraus ergibt sich das Skalenverhältnis senkrecht zu den Linien von $\tan\alpha/\tan\alpha' = 5.5$ zwischen realer Fläche und Abbildung und damit die Breite der Fläche von 21Å.

2.3. Die Präparation der Oberflächen und der Spitze

Die Oberflächen wurden im UHV nach Standardverfahren behandelt, die in einem Übersichtsartikel von Musket et al. beschrieben sind /93/. Der Nickelkristall war schon für eine frühere Untersuchung im UHV präpariert worden /21/ und wurde nach dem Einbau durch Heizen und Ar-Ionenbeschuss gereinigt. Zur Präparation während der Experimente genügten kurze Zyklen von Ionenbeschuss ($E = 500\text{eV}$, $I \cdot t = 3\mu\text{A} \cdot \text{min}$), Sauerstoffadsorption (0.1L bei $T = 400\text{K}$) und Heizen (1000K), um Kohlenstoff, die einzige wesentliche Verunreinigung, unterhalb der Auger-Nachweisgrenze zu halten.

Der Platinkristall wurde Laue-orientiert, geschliffen und poliert (Diamantpaste 1μ). Bei der UHV-Präparation wurde Kohlenstoff durch Sauerstoff- (1000L bei $T = 500\text{K}$) oder NO -Adsorption (10L bei $T = 350\text{K}$) und anschließendes Heizen abreagiert. Kriterium für eine ausreichend gereinigte Oberfläche waren außer dem Augerspektrum ein scharfes Beugungsbild der 'hexagonalen' Struktur und große ($>1000\text{\AA}$) monoatomar flache Terrassen im STM-Bild, vgl. Abb.5-1.

Die Tunnelspitze für die Untersuchung der Platinoberfläche wurde in der Drehbank hergestellt durch konisches Anschleifen (Kegelwinkel 60° - 90°) eines 1mm -Wolframdrahtes.

Für die Untersuchungen am Nickelkristall wurden die Spitzen elektrochemisch geätzt /120/: Ein Stück Wolframdraht taucht als Anode in eine Lamelle aus 2n-NaOH , die durch eine Schlinge aus Golddraht, die Kathode, gehalten wird. Die Spannung wird so eingestellt, daß ein Strom von ca. 10mA fließt. Der Draht wird dadurch konzentrisch angeätzt und schließlich durchtrennt.

Im UHV kann die Spitze durch Elektronenbeschuss geheizt werden. Dazu wird ein am Probenmanipulator befestigtes Filament als Glühkathode vor die Spitze gebracht. Typische Parameter sind: $E_{\text{el}} = 600\text{eV}$, $I = 10\text{mA}$, $t = 5\text{s}$, Abstand zwischen Wendel und Spitze: $\sim 1\text{mm}$. Wenn die Spitze kurz rot glüht, werden Verunreinigungen aus der Atmosphäre und teilweise auch Whisker entfernt. Raster-Auger-Aufnahmen haben gezeigt, daß auch adsorbierter Kohlenstoff auf diese Weise weitgehend beseitigt wird /125/.

Die hohe Auflösung des STM beruht darauf, daß sich an einer mechanisch oder elektrochemisch gefertigten Spitze noch sogenannte Mini-Tips befinden. Das sind keine Whisker: diese eignen sich für die Abtastung nicht, weil ihre mechanischen Eigenfrequenzen so niedrig liegen, daß sie durch die Bewegung der Spitze angeregt werden. Die Tips werden an der Probenoberfläche selbst präpariert. Die verschiedenen STM-Labors haben hierfür ihre "Kochrezepte", aber es gibt einige allgemein gültige Regeln. Folgende Schritte haben sich bei uns bewährt:

i) Whisker und instabile Minitips kann man folgendermaßen entfernen: zwischen Probe und Spitze liegt eine Spannung von einigen 100V, Spitze negativ. Die Spitze wird langsam auf die Probe zu bewegt, z.B. $v = 10 \text{ \AA/s}$. Das "Abbrennen" eines Whiskers durch den Feldemissionsstrom zeigt sich dann dadurch, daß der Strom zunächst langsam anwächst, einige mA erreicht und dann plötzlich wieder abfällt. Man kann jetzt weiter annähern, um die "nächsten" Whisker zu entfernen, aber die Spitze darf sich der Oberfläche selbstverständlich nicht so weit nähern, daß ein ohmscher Kontakt entsteht.

ii) Vor Beginn einer Messung sollte ein nicht zu rauhes Gebiet der Oberfläche (Korrugation $< 10 \text{ \AA}$) einige Minuten lang bei hohem Tunnelstrom (z.B. 800nA), also kleinem Abstand, und mit höherer Frequenz abgerastert werden. Dies hat offenbar den Effekt, daß weniger stabile Strukturen der Spitze "abgestreift" werden und die Spitze dadurch stabilisiert wird. Die Spitze berührt dabei die Oberfläche nicht mechanisch, sondern der Abstand wird gelegentlich - z.B. an Stufen - kurzzeitig verkleinert, weil die Regelung in diesem Fall nicht schnell genug die Stromerhöhung kompensiert. Vermutlich wird dann durch das erhöhte Feld Material der Spitze desorbiert.

iii) Während einer Messung kann man die Spitze verfeinern, indem man die Tunnelspannung für einige Sekunden auf 4-10V einstellt, wobei es auf die Polarität nicht ankommt. Dies hat aber nur Erfolg, wenn die Spitze bereits in einem relativ guten Zustand ist.

3. Zur Charakteristik der STM-Abbildung

Die Konturen, die das Tunnelmikroskop zeichnet, geben nicht nur die Oberflächenstruktur wieder. Wie bei jedem anderen mikroskopischen Verfahren enthält das Bild auch die Eigenschaften der Wechselwirkung, durch die es entsteht. Beim STM ist die Sonde eine Metallspitze, deren Ende eine nicht näher bekannte Struktur von einigen Atomen bildet.

Für manche Anwendungen ist die Feinstruktur der Spitze unerheblich. Bei der großflächigen Abbildung des Strukturübergangs Pt(100)-'hex.' + 1x1 (Kap.5) muß die 1x1-Phase, die in diesem Fall durch Inseln gekennzeichnet ist, nur identifiziert werden. Dies ist auch mit einer relativ groben Spitze möglich.

Bei den rekonstruierten Nickeloberflächen betragen die charakteristischen Abstände lateral einige Angstrom, senkrecht zur Oberfläche einige 0.1Å. Hier wirkt sich die Feinstruktur der Spitze entscheidend aus. Zum Beispiel hat selbst eine idealisierte Wolframspitze, die nur aus einem 6s-Orbital besteht /51/, eine charakteristische Breite $\Delta x \approx 3\text{\AA}$.

Aus der endlichen Breite der Spitze ergeben sich Definitionen des Auflösungsvermögens /9,11/, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Außerdem soll versucht werden, den Einfluß der Spitze auf das Profil der Abbildung bei einer periodischen Struktur abzuschätzen.

Eine zur Topographie komplementäre Information liefern Modulationstechniken (3.2.): der Tunnelstrom wird während des Rasterns elektronisch nach dem Abstand oder nach der Spannung differenziert. Dadurch erhält man lokale Darstellungen der Barrierenhöhe oder der differentiellen Leitfähigkeit des Tunnelkontaktes.

Wenn mit dem Tunnelmikroskop adsorbatinduzierte Strukturveränderungen abgebildet werden - wobei die Oberfläche gleichzeitig mit der Adsorption abgetastet wird -, dann schattet die Spitze die Testfläche ab. Wie stark dies die lokale Bedeckung beeinflusst, hängt von der Beweglichkeit des Adsorbats auf der Oberfläche ab und wird in Abschnitt 3.3. abgeschätzt.

Zur Charakteristik des STM gehört auch, daß die Oberfläche durch den Tunnelkontakt modifiziert werden kann. Derartige Effekte sind während der Experimente aufgetreten und wurden nicht systematisch untersucht. Weil aber die gezielte Beeinflussung der Oberfläche im Nanometerbereich - 'Nano- Lithographie' /121/ - in letzter Zeit mit Erfolg untersucht wird /100/, werden in Abschnitt 3.4. zwei Beispiele für eine irreversible und eine reversible Wirkung des Tunnelkontaktes auf die Probe vorgestellt.

3.1. Topographie

Das Profil einer Oberfläche entsteht bei der STM-Abtastung dadurch, daß der Abstand zur Spitze konstant gehalten wird. Dabei muß erst definiert sein, was dieser Abstand von einigen Angstrom bedeutet: die zugehörige Metrik ist durch Isoflächen $z_{I,V}(x,y)$ gegeben, durch die Flächen gleichen Tunnelstroms I bei gegebener Spannung V zwischen Spitze und Probe. Diese geben nur angenähert die tatsächliche, durch die Atomorte bestimmte Topographie wieder. In die Abbildung $z(x,y) \rightarrow z_{I,V}(x,y)$ gehen die geometrische Struktur der Spitze und die elektronischen Strukturen von Oberfläche und Spitze ein, sowie die Übergangsmatrixelemente des Tunnelprozesses. Eine Theorie zur Berechnung einer Struktur $z(x,y)$ aus experimentellen Daten $z_{I,V}(x,y)$ muß all diese Elemente enthalten. Die Theorie von Tersoff und Hamann /9/ ist folgendermaßen aufgebaut:

- 1) Das Matrixelement des Formalismus' von Bardeen /68/ - die Beschreibung des Tunnelprozesses mit dem Transfer-Hamiltonoperator /5/ - wird verwendet, für ein kleines Potential $V \approx 10\text{mV}$ und niedrige Temperatur, $kT \ll eV$,
- 2) Die Spitze wird nach Abb.3-1 modelliert,
- 3) Die Wellenfunktionen der Spitze sind Kugelwellen um $\underline{r}_0$ (Abb.3-1),
- 4) Die Wellenfunktionen der Oberfläche sind ebene Wellen, die ins Vakuum mit $\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$ abfallen, ϕ ist die Austrittsarbeit.

Mit einigen weiteren Annahmen folgt aus dieser Theorie, daß die Flächen $z_{I,V}(x,y)$ durch Flächen $\rho(\underline{r}_0, E_F) = \text{const.}$ gegeben sind (Abb.3-1,3-5), wobei $\rho(\underline{r}, E_F)$ die Ladungsdichte der Wellenfunktionen der Oberfläche am Fermi-niveau bedeutet.

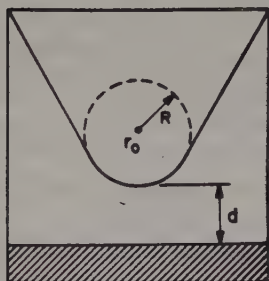


Abb.3-1
Modell der lokal kugelförmigen Spitze /9/

Das Auflösungsvermögen des Tunnelmikroskops ist theoretisch durch die Breite des Strompfads in der Nähe der Oberfläche gegeben. Tersoff und Hamann geben die Auflösung als Funktion von Spitzenradius R und Abstand d an:

$$\Delta x = [2\lambda \cdot (R + d)]^{1/2} \quad (3-1)$$

Garcia et al./10/ beschreiben den Tunnelprozeß durch Streuung der Leitungselektronen an einem effektiven Potential, vgl.3.2. Die Stromdichte $j(\underline{r})$ auf einer planaren Oberfläche wird für einen Tunnelkontakt mit halbkugelförmiger Spitze berechnet und eine laterale Auflösung L_{eff} definiert:

L_{eff} ist der Durchmesser einer Kreisscheibe auf der Oberfläche, durch die der gesamte Tunnelstrom fließen könnte, wenn auf der Scheibe die Stromdichte konstant wäre und den Wert der tatsächlichen Stromdichte an der Stelle des kleinsten Abstands hätte:

$$(L_{eff}/2)^2 \cdot \pi \cdot j(\underline{0}) = \int j(\underline{r}) d\mathbf{f} = I \quad (3-2)$$

Garcia gibt L_{eff} als Funktion von Austrittsarbeit und Spitzenradius an: $L_{eff}(\phi, R)$. Für eine effektive, d.h. um das Bildpotential korrigierte Austrittsarbeit $\phi = 3\text{eV} / 10/$ hängt L_{eff} annähernd linear vom Radius ab. Typische Werte sind: $L_{eff}(\phi, 3\text{\AA}) = 5\text{\AA}$, $L_{eff}(\phi, 8\text{\AA}) = 7\text{\AA}$.

Die Auflösung senkrecht zur Oberfläche Δz kann direkter definiert werden als die laterale Auflösung. Sie ist durch die Genauigkeit begrenzt, mit der der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Im allgemeinen wird $\Delta z < 0.1\text{\AA}$ angegeben /3,4/. Die obere Schranke für Δz ist bei einer gegebenen Topographie daran zu erkennen, wie gut gleiche Strukturelemente reproduziert werden, z.B. eine Monostufe oder die z-Amplitude einer periodischen Korrugation.

Oft sind aber vertikale und laterale Auflösung nicht voneinander zu trennen. Ein praktisch interessierender Fall ist die Abbildung einer regelmäßig korrigierten Oberfläche z.B. Abb. 4-2, 5-3. Die z-Bewegung der Spitze folgt beim Scan nicht dem "wahren" Profil, sondern glättet es ab. Stoll /11/ gibt für eine Sinus-Korrugation und für den Fall freier Elektronen die Abglättung explizit an:

$$\Delta d/h_g = \exp(-\pi^2(R+d)/(ka^2)). \quad (3-3)$$

Es sind

$h_g/2, a$: Amplitude und Periode der Korrugation,

$\Delta d/2$: die gemessene Amplitude,

R, d : Krümmungsradius, Abstand,

$\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar, \phi$: die Austrittsarbeit.

Dabei ist die 'wahre' Welligkeit h_s dann sinnvoll definiert, wenn sie mit der strukturellen Welligkeit der Atomorte gut übereinstimmt. Da der Spitzenradius nicht beliebig klein gemacht werden kann, ist es möglich, daß eine entsprechende Fläche $z_{I,V}$ gar nicht existiert. Insbesondere werden nicht-rekonstruierte, niedrig indizierte Metalloberflächen glatt, ohne die Periodizität des Gitters, abgebildet /51/.

Die Formel 3-3 gilt nur für schwach korrigierte Oberflächenprofile. Wenn die lokale Krümmung (R_x, R_y) mit R vergleichbar ist, dann muß R durch einen effektiven Radius ersetzt werden, der (R_x, R_y) mit einbezieht /10/. Chicon et al. haben für diesen Fall einen Algorithmus entwickelt, mit der die 'reale' Struktur- d.h. die mit idealer Spitze abgebildete, s.u. - aus den Konturen $z_{I,V}(x,y)$ rekonstruiert werden kann /94/. Ein solches geometrisches Verfahren ist nur dann auch physikalisch sinnvoll, wenn $z_{I,V}(x,y)$ in einfacher Weise von den Strukturparametern der Oberfläche abhängt, z.B. bei einer adsorbatfreien Metalloberfläche.

Eine für das Instrument spezifische Auflösung kann nur festgelegt werden, wenn der Radius R der Spitze bekannt ist. Die Theorie von Tersoff und Hamann ergibt dann $d = d(I,V)$ und legt Δx mit Gl.3-1 für eine gegebene Tunnelspitze fest. Dann ist auch mit Gl.3-3 die Abbildungscharakteristik für eine periodisch korrigierte Struktur bekannt. Eine genau definierte Spitze, bei der die letzten drei Atomlagen eine 7,3,1-Pyramide aus Wolframatomten bilden, läßt sich mit dem Feldionenmikroskop kontrolliert herstellen /82/. Wenn man diese Möglichkeit nicht hat - was meist der Fall ist - dann kann man Δx und $\Delta d/h_s$ nur aus der STM-Abbildung selbst abschätzen. Dazu eignen sich als ein einfaches Strukturelement monoatomare Stufen.

Doyen und Drakova haben den Verlauf der Flächen $z_{I,V}$ für eine Wolframspitze und eine gestufte Nickeloberfläche bestimmt /51/. Die Rechnung benutzt wie die Theorie von Tersoff und Hamann den Transfer-Hamiltonoperator, aber eine realistischere Spitze aus 6s- und 6p-Orbitalen eines Wolframatoms. Abb.3-2 zeigt die Linien konstanten Tunnelstroms an einer Stufe.

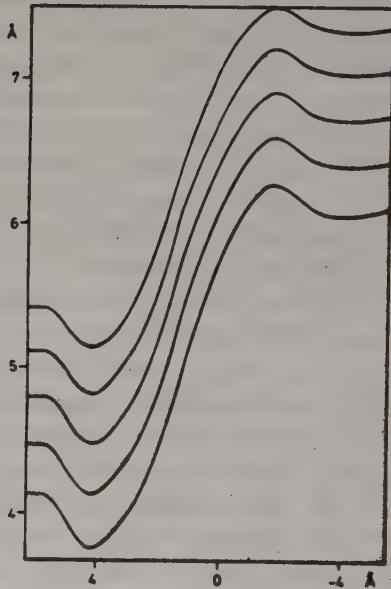


Abb.3-2

Die Linien konstanten Tunnelstroms $z_{I,V}(x)$ parallel $\langle 100 \rangle$, über einer Monostufe der Ni(100)-Oberfläche /51/.

Sie verlaufen ähnlich wie die Linien konstanter Ladungsdichte $\rho(\underline{r}, E_F)$ /51/. Das wesentliche Merkmal ist die Ladungsverschiebung vom unteren zum oberen Terrassenrand. Das 'Überschwingen' an den Terrassenrändern hängt - wie die Friedel-Oszillationen von $\rho(\underline{r})|_{x,y}$ - mit der abrupten lateralen Änderung des Potentials zusammen. Übrigens wäre nach der Theorie von Smoluchowski /19/ eine umgekehrte Änderung der Ladungsdichte zu erwarten: der obere Terrassenrand sollte sich positiv aufladen. Unsere Messungen an Nickel- und Platinoberflächen zeigen in der Topographie keine Oszillationen an Stufen, aber die laterale Änderung der Barrierenhöhe verhält sich so, wie es nach Abb.3-2 zu erwarten ist, vgl.3.2.

Die Abglättung einer Stufe ist sicher ein Maß für die Abglättung $\Delta d/h_g$ (Gl.3-3) einer periodisch korrigierten Oberfläche, wenn man zunächst vernachlässigt, daß auch Atome eines Adsorbats die Korrugation Δd im STM-Bild beeinflussen können, vgl.4.2.2. Die Konturen der Abb.3-2 sind Simulationen von Scans mit einer idealen Spitze von nur einem W-Atom über eine monoatomare Stufe. Die abgebildete Breite der Stufe, wenn man sie durch den Abstand der Extrema definiert, beträgt ca.5Å. Die maximale Steigung der Linien soll jetzt betrachtet werden als das Maß für ideale Auflösung bei einer punktförmigen Spitze. Mit dieser Steigung wäre die Stufe ca.1.5Å breit. Die W-Orbitale verbreitern also die Struktur um 3-4Å. Eine reale Spitze wird Strukturen in dieser Breite oder stärker ausschmieren. Eine geometrische Konstruktion von $\Delta d/h_g$ könnte folgendermaßen aussehen:

- 1) Die Breite B einer Stufe kann man am lateralen Abstand der Terrassenränder ablesen. Die Stufe ist durch die reale Spitze verbreitert um $\Delta = B - 1.5\text{Å}$.
- 2) Bei einer periodischen Korrugation, die in erster Näherung durch $h(x) = (h_g/2) \cdot \cos(2\pi x/L)$ beschrieben wird, macht die Verbreiterung die Amplitude kleiner: $\Delta d/h_g < 1$

Eine einzelne Periode L würde auch ungefähr um Δ verbreitert, was durch

$$d(x) = (h_s/2) \cdot \cos(2\pi x/(L+\Delta)) \quad f \cdot -L/2 \leq x \leq L/2$$

approximiert wird, Abb.3-3. Periodische Fortsetzung ergibt die Struktur mit kleinerer Korrugation $\Delta d \approx h_s$.

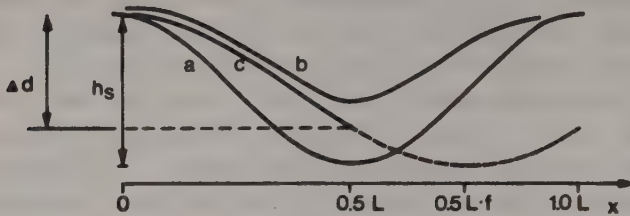


Abb.3-3: die Abglättung eines periodischen Profils.

- a: Profil mit idealer Spitze
- b: geglättetes Profil mit realer Spitze
- c: Approximation von b durch größere Periode

Mit $f := (L+\Delta)/L$ ist $\Delta d := h_s/2 - d(L/2) = h_s/2 \cdot (1 - \cos(\pi/f))$ oder auch:

$$\Delta d/h_s = \sin^2(\pi/2f). \quad (3-4)$$

Zum Beispiel ist bei der hexagonalen Rekonstruktion der Pt(100)-Oberfläche (5.1., Abb.5-3): $L = 14\text{\AA}$. Mit der Stufenbreite $B = 6\text{\AA}$ ist $\Delta = 4.5\text{\AA}$, $f = 1.4$ und $\Delta d/h_s = 0.8$. Im Vergleich mit den Ergebnissen von Stoll für die Au(110)-3x1 Rekonstruktion ($L = 12.3\text{\AA}$) bedeutet dieser Wert relativ hohe Auflösung: $d = 2\text{\AA}$, $R = 4\text{\AA} / 11$, was mit Gl.3-1 $\Delta x = 3.5\text{\AA}$ ergibt. Damit ist $R \approx \Delta$ ein Maß für die Verbreiterung einer Stufe, was auch anschaulich ist und zeigt, daß die Gl.3-3 und 3-4 für ein typisches Beispiel kompatibel sind.

3.2. Ortsaufgelöste Messung der Tunnelbarriere und Spektroskopie

Die Stromdichte zwischen ebenen Kontakten wird für freie Elektronen beschrieben durch /67/:

$$j = (e^2/\hbar)(\kappa/4\pi^2s) \cdot V_t \cdot \exp(-2\kappa s), \quad \kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar, \quad eV \ll \phi, \quad (3-5)$$

dabei ist s der Abstand, V_t die Spannung, $\phi \approx 1/2 \cdot (\phi_1 + \phi_2)$ die gemittelte Austrittsarbeit der Kontakte, $2\kappa = 1.028 \text{ \AA}^{-1} eV^{-1/2} \cdot \phi^{1/2}$ und $e^2/\hbar \approx 2.44 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. Mit den Konstanten gilt:

$$j \approx (V_t/s) \cdot 3\sqrt{\phi} \cdot \exp(-\sqrt{\phi}s), \quad (3-6)$$

$$(j[\mu A/\text{\AA}^2], \phi[eV], s[\text{\AA}], V_t[V]).$$

Der Tunnelstrom $I(s, V_t, \phi)$ hängt im wesentlichen vom exponentiellen Term ab: $\ln(I) \sim -\phi^{1/2} \cdot s$. Das Experiment bestätigt den linearen Verlauf $\ln I(s)$, Abb.3-4. $\ln I$ wurde in Stufen verändert und die resultierende Bewegung Δs der Spitze gemessen.

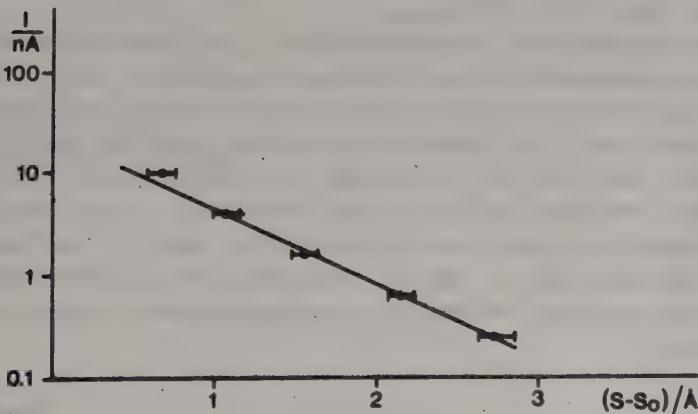


Abb.3-4

Der Tunnelstrom I hängt logarithmisch vom Abstand s ab.

Die Barrierenhöhe ϕ läßt sich für eine chemisch homogene Oberfläche mit einer Genauigkeit von 5% bestimmen. Allerdings gilt dies nur für Messungen, die mit derselben Mikrospitze reproduziert werden, denn ϕ hängt auch von der Form der Spitze ab. Aus der Steigung von $\ln I(s)$ ließ sich für die Pt(100)-Oberfläche $\phi^{1/2}$ für verschiedene Spitzen innerhalb 20% reproduzieren, was für die Barrierenhöhe immerhin schon 40% bedeutet. Im Mittel ergab sich $\phi = 3.5\text{eV}$, was weniger ist als der Mittelwert der Austrittsarbeiten von Pt(5.7eV) und W(4.6eV) /92/. Das Experiment zeigt also, daß die $\phi^{1/2}$ -Abhängigkeit, die auch in der einfachsten Rechnung des Tunnelproblems gilt /6,123/, richtig ist, daß aber die mittlere Austrittsarbeit durch eine effektive Barrierenhöhe zu ersetzen ist.

Bei einem realen Tunnelkontakt hängt die Barrierenhöhe ϕ vom Abstand s und der Spannung V ab /10,67,122/. Für Jellium-Elektroden ist s als Abstand der Jelliumkanten definiert. Das gesamte Potential V_{eff} ist die Summe aus dem elektrostatischen Potential $V_{\text{el}} = V$ (genau: $V_{\text{el}} = V - \Delta\phi$), dem klassischen Bildpotential V_{im} und dem Austausch- und Korrelationspotential V_{xc} der Theorie von Lang und Kohn /133/. Für klassische Abstände gilt $V_{\text{eff}} = V_{\text{el}} + V_{\text{im}}$, in der Nähe der Oberfläche ($s \approx \kappa^{-1}$) muß das Potential durch $V_{\text{eff}} = V_{\text{el}} + V_{\text{xc}}$ beschrieben werden /141/.

Es ist möglich, gleichzeitig mit der Topographie $z(x,y)$ auch die Barrierenhöhe ortsabhängig zu messen: $\phi(x,y)$. Dabei wird die Position z der Spitze mit einer kleinen Amplitude $\Delta z < 1\text{\AA}$ moduliert. Die Frequenz ist so hoch, daß der Regelkreis auf die resultierenden Änderungen des Tunnelstroms nicht anspricht, ca. 1kHz. Der modulierte Strom $\ln I + \Delta \ln I$ geht vom Regelkreis in einen Lock-in-Verstärker, Abb.2-1, am Ausgang mißt man $\Delta \ln I(\Delta z) \approx -\sqrt{\phi} \cdot \Delta z$. Beispiele für $\phi(x,y)$ -Messungen sind u.a. die Abb.4-4 und 5-3; den qualitativen Verlauf zeigt Abb.3-5.

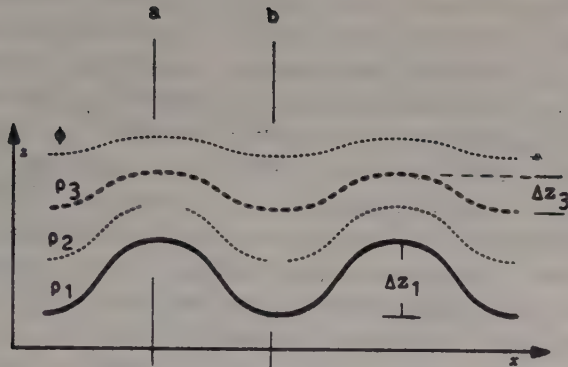


Abb.3-5

Der qualitative Verlauf der Barrierenhöhe ϕ bei einer periodisch korrigierten, chemisch homogenen Oberfläche: ϕ folgt der z -Bewegung der Spitze.

Die Linien gleichen Tunnelstroms, ρ_1 , sind bei Metallen Linien gleicher Ladungsdichte $\rho(\underline{r}_0, E_F) = \rho_1$ /9/. Wenn $\rho(\underline{r}_0, E_F) = \rho_1$ in der Nähe der Oberfläche mit Δz_1 oszilliert, dann wird diese Oszillation exponentiell mit dem Abstand schwächer /9/: $\Delta z_3 < \Delta z_1$. Der Gradient $d \ln I / dz \approx d \ln I / ds \approx \sqrt{\phi}$ ist daher auf einer Linie a größer als auf einer Linie b: die "Topographie" eines $\phi(x, y)$ -Scans ist im Fall einer periodisch korrigierten Oberfläche in Phase mit der $z(x, y)$ -Topographie.

Wird anstelle des Abstands s die Tunnelspannung V moduliert, erhält man am Ausgang des Lock-in-Verstärkers die Größe $d\ln I/dV(x,y,V)$. Man kann nun bei fest gewähltem V orts-aufgelöst $d\ln I/dV(x,y)|_V$ messen - dieser Modus wird als STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) bezeichnet - oder an einem festen Ort (x,y) ein Spektrum $d\ln I/dV(V)|_{x,y}$ aufnehmen.

Die Spektroskopie $d\ln I/dV(V)$ ergibt die logarithmische Ableitung einer I,V -Kurve, also einer Kennlinie des Tunnelkontaktes. Die differentielle Leitfähigkeit des Kontaktes, dI/dV , enthält die Übergangsrate und die Zustandsdichten der Elektroden. Das deutlichste Merkmal einer dI/dV -Kurve sind aber die sog. Bildzustände /134,135,144/, die als gebundene Zustände des klassischen Bildpotentials $V_{im} = -e/4z$ aufgefaßt werden können /135/. Das zugehörige Energiespektrum ähnelt der Rydbergserie des dreidimensionalen $1/r$ -Potentials, die aber noch durch das elektrische Feld des Tunnelkontaktes verzerrt wird (Stark-Effekt)/144/.

Abb.3-6 zeigt dI/dV -Spektren der adsorbatfreien und der mit Sauerstoff bedeckten Ni(110)-Oberfläche. Die absoluten Abstände sind nicht bekannt, deshalb sind die Kurven durch $\log(I/nA)$ bezeichnet. Das ist gerechtfertigt, weil nicht nur für $V_t \ll \phi$, Gl.3-5, sondern auch für $V = \phi$ der Abstand s im wesentlichen von I abhängt /67/: $s(I,V_t) \approx s(I)$, also über den V_t -Bereich einer Kurve annähernd konstant ist. Die Bild-Peaks einer Kurve werden mit zunehmendem $\log I$, also abnehmendem s zu höheren Energien verschoben, wie man es für ein gebundenes Potential der Breite s erwartet. Die Struktur um $V_t = +4V$ (d.h. Probe positiv) ist chemisorbiertem Sauerstoff zuzuordnen. Nach einer Analyse lokaler Orbitale des Systems Ni(100)/O /62/ handelt es sich dabei um Übergänge in unbesetzte $O(2p)$ -Zustände.

Die spektrale Auflösung ist in diesem Fall gering, trotzdem eignet sich die Spektroskopie als 'finger print'-Technik zur Festlegung des Potentials bei der STS.

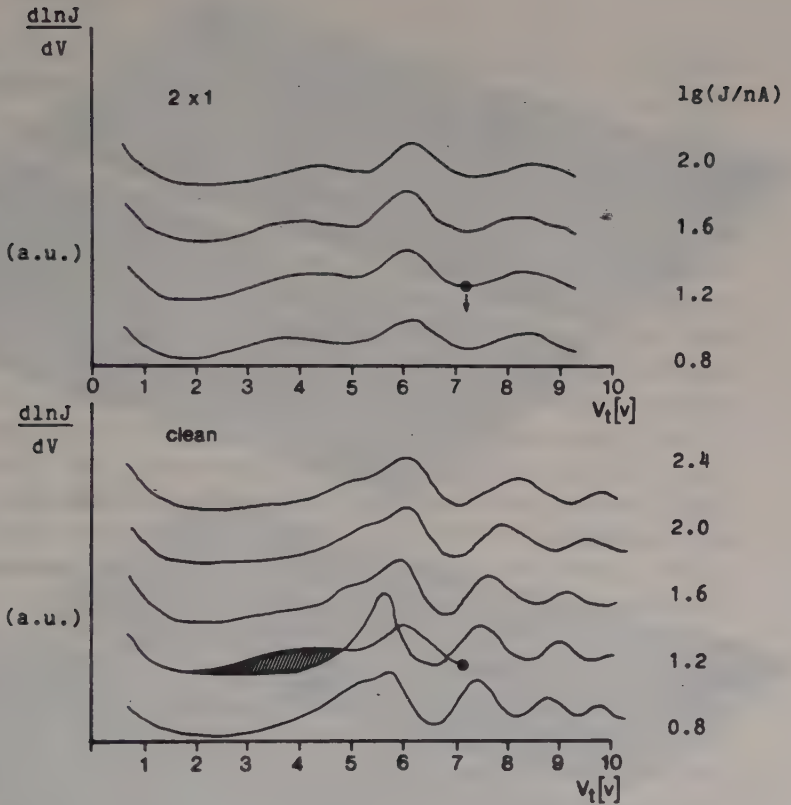


Abb.3-6

Kennlinien des Tunnelkontaktes sind Spektren $dI/dV(V)$ bei verschiedenen Abständen $s \sim \ln I$. Die Peaks der Bildzustände verschieben sich mit kleinerem Abstand zu höherer Energie. Der Unterschied zwischen Spektren der adsorbatfreien (unten) und der sauerstoffbedeckten Ni-Oberfläche bei ca. 4V wird benutzt, um bei der orts aufgelösten Spektroskopie (STS) eine möglichst deutliche Reaktion auf adsorbierten Sauerstoff zu erhalten.

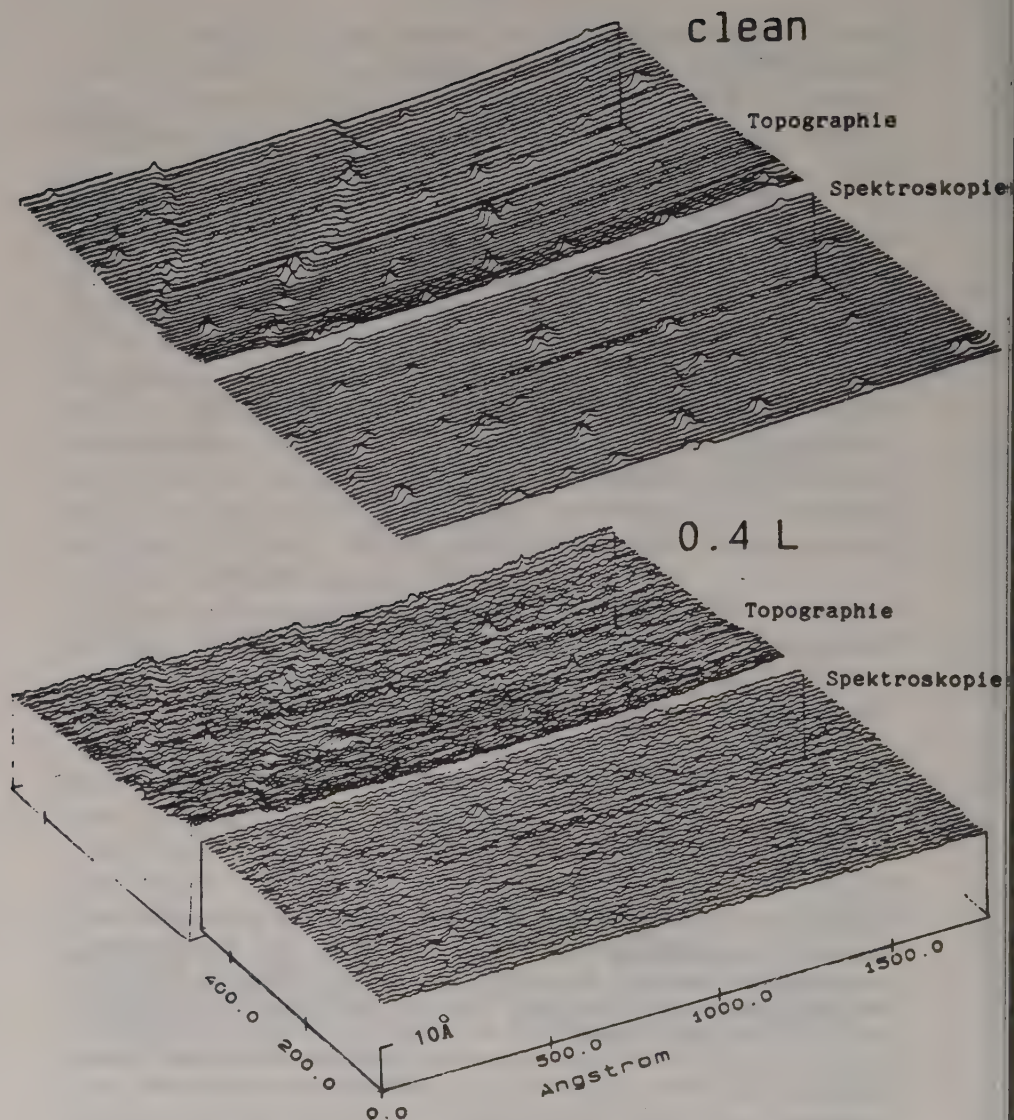


Abb.3-7

Topographie und ortsaufgelöste Spektroskopie der adsorbatfreien und der mit Sauerstoff (2x1) bedeckten Ni(110)-Oberfläche.

Bei der orts aufgelösten Spektroskopie STS erhält man $dI/dV(x,y)$ für fest gewähltes V . Dabei ist V nur innerhalb eines Intervalls ΔV , der Modulationsamplitude, bestimmt. Ein STS-Bild, das parallel zu einer Topographie aufgenommen wird, kann zeigen, ob Strukturelemente der Topographie zur geometrischen Struktur der Oberfläche gehören oder ob bei ihrer Abbildung die elektronische Struktur mitwirkt. Ein Beispiel sind die Topographien und STS-Bilder der Abb.3-7: Die Topographie der Nickeloberfläche zeigt zwei Stufen und auf den Terrassen Inseln. In der STS wird die Stufenkante nicht abgebildet, sondern nur die Inseln. Folglich sind diese nicht chemisch reine Nickelschichten, sondern enthalten Verunreinigungen. Bei diesem Experiment sollte die STS möglicherweise den Effekt der Sauerstoff-Adsorption hervorheben. Deshalb wurden zuerst die Spektren der Abb.3-6 aufgenommen, um die Tunnelspannung zu ermitteln, bei der die STS den deutlichsten Unterschied zwischen der reinen und der sauerstoffbedeckten Ni-Oberfläche ergeben würde.

In der Topographie und in der STS zeigt sich die Sauerstoffadsorption durch eine auf dieser Skala homogene Aufrauung (4.3.1.). Die beiden parallel aufgezeichneten Meßgrößen reagieren jedoch auf unterschiedliche Eigenschaften der Oberfläche. Während die Topographie die in Abschnitt 4.2. lokal aufgelöste Struktur der Oberfläche gemittelt wiedergibt, zeigt die Spektroskopie die Änderung der chemischen Eigenschaften an. Die geringe strukturelle Welligkeit der Rekonstruktion würde die Spektroskopie nicht registrieren, denn sie bildet selbst die Stufen nicht ab.

3.3. Die Rolle der Oberflächendiffusion bei Adsorptionsexperimenten

Wenn man die strukturellen Änderungen einer Oberfläche durch ein Adsorbat mit STM lokal und zeitaufgelöst untersuchen will, dann muß die Adsorption während des Rasterens erfolgen. Das bedeutet aber, daß gerade auf der untersuchten Testfläche Adsorption unter nicht definierten Bedingungen stattfindet, da die Geometrie des Spitzenkonus auf der Skala von z.B. 0.1μ nicht bekannt ist. Die Spitze schattet die Testfläche ab. Näherungsweise hat die Spitze die Form eines abgerundeten Kegelstumpfes. Elektronenmikroskopische Aufnahmen /80,81,125/ zeigen, daß der Krümmungsradius bei $1-10\mu$ liegt.

Wenn sich beim Scan die Testfläche am Ort der gedachten Kegelspitze befände, dann wäre der Raumwinkel, unter dem sie den Vakuumhalbraum sieht, bei einem Kegelwinkel von 90° um ca 30% reduziert; $\Omega = 2\pi \cdot \cos 45^\circ$. Die Flächenstoßrate der auftreffenden Teilchen würde bei dieser Anordnung wegen des ungünstigeren Einfallswinkels bereits um mehr als die Hälfte reduziert werden. Tatsächlich ist der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche aber kleiner: der Kegel berührt die Oberfläche über die Minitips (2.3.). Diese sind kompakt, haben eine typische Basisfläche von $(1000\text{\AA})^2$ /80/ und sind einige $100\text{\AA}$ hoch. Man kann folglich annehmen, daß die Flächenstoßrate auf der Testfläche durch die Spitze sogar um mehr als eine Größenordnung reduziert wird.

Bei einem Adsorptionsexperiment gehen in die Kinetik $\theta(E) - \theta$: Bedeckung, E : Dosis - die Flächenstoßrate, die Desorptionswahrscheinlichkeit und die Oberflächendiffusion des Adsorbats ein. Wenn der Konus die Testfläche, die während der Reaktion gerastert wird, teilweise abschattet, dann spielt die Diffusion aus nicht abgeschatteten Bereichen $\theta = \theta_0$ in die Testfläche unter der Spitze eine größere Rolle.

Dafür sind nur Abschätzungen möglich, weil die Größe des effektiv abgeschatteten Gebietes nur ungefähr bekannt ist. Die wesentliche Frage ist aber, ob die Abschattung durch die Spitze überhaupt wirksam ist oder ob der Teilchenfluß durch Diffusion so groß ist, daß auf der Zeitskala des Experiments im Scan-Bereich ohne Verzögerung $\theta = \theta_0$ erreicht wird.

Im eindimensionalen Fall sei der Anfangszustand ($x=0$: Ort der Spitze):

$$\theta(x, t=0) = \begin{cases} \theta_0 & \text{f. } |x| > r \\ 0 & \text{f. } |x| \leq r, \end{cases} \quad (3-8)$$

wobei r der 'effektive' Abschattungsradius sei. Der Zerfall des Stufenprofils wird beschrieben durch:

$$(D \cdot d^2/dx^2 - d/dt) \theta(x, t) = 0. \quad (3-9)$$

D ist der Diffusionskoeffizient, $D = D_0 \cdot \exp(-E_d/kT)$, wobei E_d die Aktivierungsenergie der Diffusion ist. $D_0 \approx 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /47,65/. Am Ort der Spitze $x=0$ gilt die einfache Lösung /47/:

$$\theta(0, t) = \theta_0 (1 - \text{erf}(r/\sqrt{4Dt})) \quad (3-10)$$

(die Funktion erf ist das Wahrscheinlichkeitsintegral /92/).

Ein Kriterium dafür, daß das Adsorbat mobil genug ist, um die Abschattung unwirksam zu machen, ist dann folgendes. Wenn T die Zeit für die Aufnahme einer Topographie ist, dann muß innerhalb wesentlich kürzerer Zeit Δt am Ort der Spitze $\theta = \theta_0/2$ erreicht werden. Meist ist $T \approx 100 \text{ s}$. Mit $\Delta t = 10 \text{ s}$ folgt dann aus Gl 3-10 ($\text{erf}(0.68) = 1/2$):

$$D > 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot (r/100 \text{ \AA})^2 \quad (3-11)$$

Die Diffusion von Sauerstoffatomen auf Nickeloberflächen haben Binnig et al. mit STM untersucht /43/. Ein diffundierendes Atom, das den Bereich des Tunnelstroms passiert, löst einen Strompuls aus. Aus der Breite τ des Pulses und dem aus der lateralen Auflösung der Spitze geschätzten Weg $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ durch die Stromverteilung wurde für Ni(100)/O die Diffusionskonstante $D \approx 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ bestimmt ($T = 350 \text{K}$) und eine Aktivierungsenergie zwischen 0.57eV und 0.64eV angegeben.

Diffusionskoeffizienten, die mit verschiedenen Methoden gemessen wurden, weichen oft um Größenordnungen voneinander ab /65/. Eine Feldemissionsmethode liefert für die Sauerstoffdiffusion auf W(110): $E_d = 0.61 \text{eV}$ /66/. Für die Diskussion der Adsorption Ni(110)/O ist es wichtig, abzuschätzen, wie stark sich der Diffusionskoeffizient im Bereich $T = 340 \text{K} \dots 470 \text{K}$ ändern kann. Ausgehend von $E_d = 0.6 \text{eV}$ erhält man mit Gl.3-11 das Kriterium wirksamer Abschattung (+) für verschiedene Radien r nach folgender Tabelle:

$r/\text{\AA}$:	10000	1000	100
340K	+	+	+/-
420K	+	+/-	-
470K	+/-	-	-

Speziell folgt daraus, daß bei $T = 470 \text{K}$ die Abschattung auch für größere Radien r keinen Einfluß hat, was das Experiment auch bestätigt (4.3.1.). Umgekehrt reagiert bei $T=340 \text{K}$ die Topographie verzögert auf die Adsorption, was für $r > 100 \text{\AA}$ durch die Abschattung erklärt werden kann (4.3.3.).

3.4. Die Wirkung des Tunnelkontaktes auf die Oberfläche

Der Tunnelkontakt kann die Oberfläche prinzipiell auf zwei Arten nicht-mechanisch verändern: durch ein hohes elektrisches Feld oder durch hohe Stromdichte. Die erste Möglichkeit setzt dielektrische Suszeptibilität voraus und scheidet damit für adsorbatfreie Metalloberflächen vermutlich aus. Außerdem ist bei einer planaren Oberfläche das elektrische Feld an der Spitze am höchsten. Die zweite Möglichkeit setzt voraus, daß thermische und elektrische Leitfähigkeit des Materials nicht zu hoch sind.

Kürzlich ist es gelungen, auf Oberflächen metallischer Gläser gut lokalisiert und reproduzierbar Strukturen von einigen 10nm Durchmesser zu erzeugen /100/. Dies sind sog. Taylor-Kegel /101,102/, die durch lokales Schmelzen und Erstarren des Substrats entstehen.

Bei der Untersuchung der Sauerstoffadsorption auf Ni(110) waren ganz ähnliche Effekte zu beobachten (Abb.4-13): wenn die Oberfläche mit $V = 4V$ abgetastet wird, dann entstehen bei einer Bedeckung, bei der bereits Oxid-Keimbildung einsetzt, Strukturen von ca.1nm Höhe und einigen 10nm Breite, Abb.3-8. Die Vertiefungen können nicht allein durch einen Abbildungseffekt wegen reduzierter Leitfähigkeit bei der Oxidbildung zustande kommen, wie die Abbildung des 'Pseudo-oxids' (4.2.3.) zeigt, und 3D-Oxid entsteht unter diesen experimentellen Bedingungen noch nicht /20/. Außerdem ist ausgeschlossen, daß die Vertiefungen mechanisch erzeugt worden sind: in diesem Fall würde sich auch die Spitze verändern und dann würden die noch unbeschädigten Bereiche der Oberfläche anschließend weder auf gleichem Niveau noch auf demselben Gebiet abgetastet werden, was aber der Fall ist, wie auch Abb.4-13 zeigt. Es muß sich daher wie bei den metallischen Gläsern um massive nicht-mechanische Strukturveränderungen handeln. Die Taylor-Kegel wurden unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen erzeugt /127/.

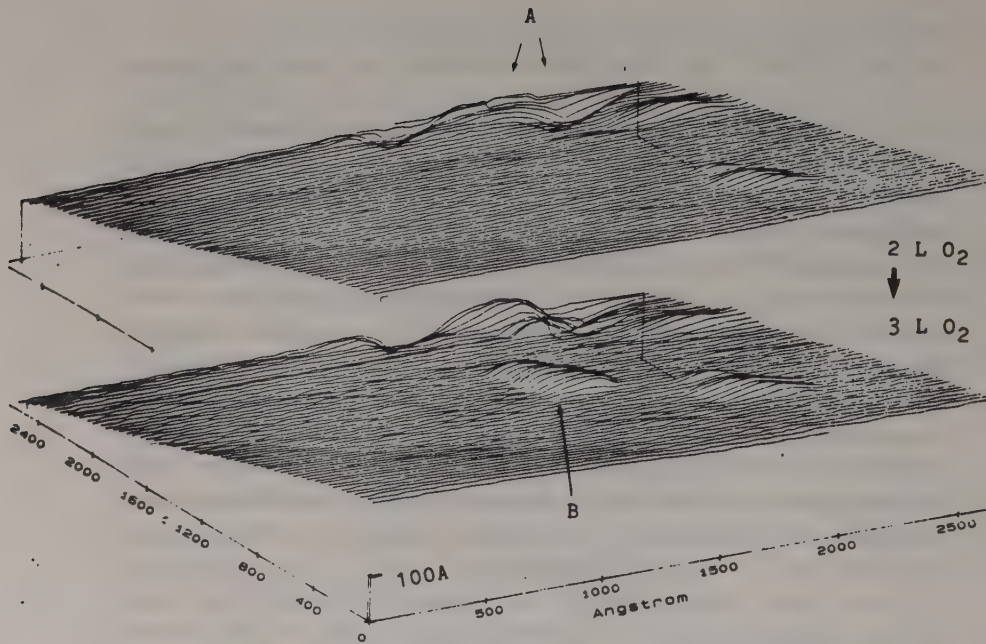


Abb.3-8

Strukturveränderungen auf der mit Sauerstoff bedeckten Ni(110)- Oberfläche. Sie werden bei einer Bedeckung beobachtet, bei der bereits 2D-Oxidkeime gebildet werden können.

A: Anlagerung und Vertiefungen, vergleichbar mit 'Taylor-Kegeln', die sich durch lokales Schmelzen der Oberfläche bilden können. Die Entstehung solcher Strukturen zeigt z.B. Abb.4-13 (die letzten beiden Bilder).

B: Keine Vertiefungen. Hier könnte es sich auch um Ablagerungen der Spitze handeln.

Eine eindeutige Erklärung bietet sich hier nicht an. Die Ähnlichkeit zu den Effekten auf metallischen Gläsern spricht dafür, daß die Stromdichte beim Rastern an einzelnen Stellen der Oberfläche erhöht wird. Diese Stellen könnten Keime des 9x4-Pseudooxids sein. Abschnitt 4.2.2. zeigt, daß diese Struktur auch durch negative Auslenkungen der Spitze abgebildet wird, d.h. an diesen Stellen wird der Abstand zur Oberfläche verkleinert und entsprechend das Feld erhöht. Bei $V_t = 50\text{mV}$ hat dies keinen drastischen Effekt, Abb.4-7. Bei $V_t = 4\text{V}$ könnte z.B. durch Felddesorption kurzzeitig ein ohmscher Kontakt mit sehr geringer Leitfähigkeit entstehen, wodurch die Schmelzwärme geliefert wird. Eine quantitative Erklärung ist jedoch nur nach weiteren Experimenten mit verschiedenen Strom- und Spannungswerten möglich.

Ein zweiter Fall der 'Nano-Lithographie' /121/ wurde bei der Adsorption von Äthylen auf der rekonstruierten Pt(100)-Oberfläche beobachtet (5.2). Eine Dosis von einigen Langmuir hebt die Rekonstruktion auf (Abb.5-8). Die Abb.3-9 zeigt einen 1D-Scan bei gleichzeitiger Adsorption. Mit $V_t = 50\text{mV}$ wurde die Linie bei konstanter Dosisrate zunächst solange wiederholt gerastert, bis die ersten adsorbatinduzierten Strukturveränderungen auftraten (A). Dabei findet noch nicht der (irreversible) Übergang in die 1x1-Phase statt: die Tunnelspannung wurde auf $V_t = 550\text{mV}$ verändert und die Strukturen verschwanden wieder (B). Dies wurde noch ein zweites Mal reproduziert (A',B'), bis dann bei höherer Dosis der irreversible Strukturübergang einsetzte.

Die naheliegende Erklärung ist, das Ad-Teilchen durch das erhöhte Feld von der Spitze angezogen werden. Das Feld wird erhöht, weil sich bei konstantem Strom der Abstand durch die Spannungserhöhung kaum vergrößert. Ein polarisierbares Teilchen wird in einem inhomogenen elektrischen Feld in Richtung der höheren Feldstärke gezogen ($F \sim \text{grad}(E^2)$).

Die Strukturen bilden keine adsorbierten C_2H_4 -Moleküle ab. Erstens ist für nicht dissoziiertes C_2H_4 die Lebensdauer auf der Oberfläche nur sehr kurz /111/, was auch bedeutet, daß die Aufenthaltsdauer unter der Spitze keinesfalls ausreichen würde, so starke Δz -Signale zu erzeugen. Zweitens müßten sich dann schon bei niedrigerer Dosis Signale zeigen.

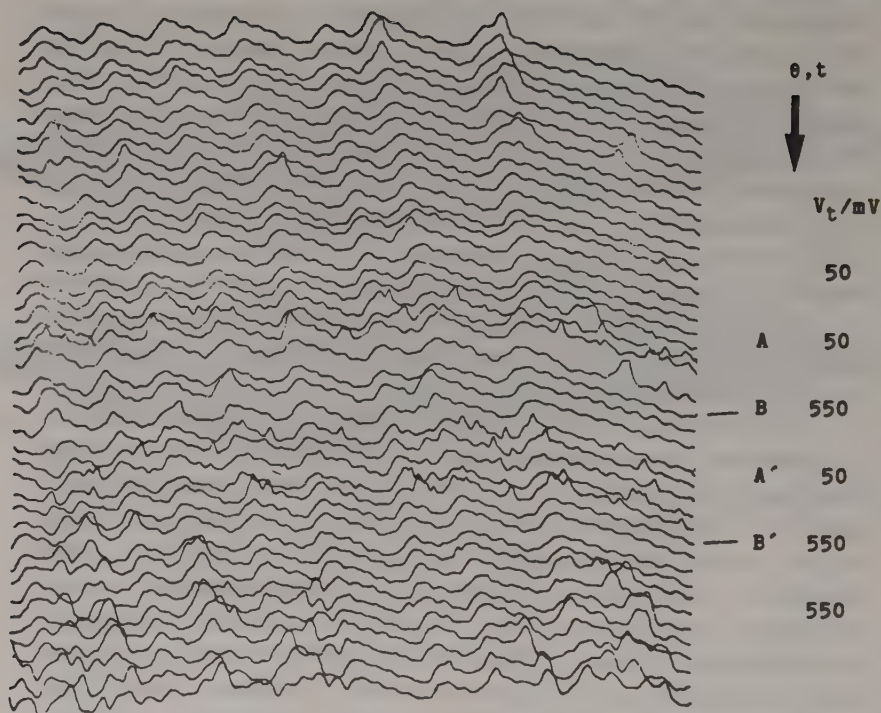


Abb.3-9

Eine 1D-Topographie einer gestuften 'hex.'-rekonstruierten Pt(100)- Oberfläche (vgl.5.1.) bei gleichzeitiger Äthylen-Adsorption ($T = 400\text{K}$). Die Rekonstruktion - zu erkennen an der Welligkeit - wird bei höherer Bedeckung (unterste Linien) irreversibel aufgehoben (C). In einem früheren Stadium können jedoch Strukturelemente, die durch zunehmende C_2H_4 -Dosis entstehen, durch Erhöhung der Tunnelspannung wieder rückgängig gemacht werden ($A \rightarrow B$, $A' \rightarrow B'$). Daraus folgt, daß in diesen Fällen Adsorbat abgebildet wird, das möglicherweise durch die Felderhöhung an die Spitze gezogen wird. (Dosis: A:1.0L, B:1.5L, A':2.0L, B':3.0L, C:>4L)

Die Strukturen entstehen bevorzugt an Stufen. Dies ist vor allem bei der höheren Dosis im Zeitintervall A'B' zu erkennen. Das weist darauf hin, daß es eine teilweise dissoziierte CH_n -Spezies ist, die abgebildet wird, denn die Dissoziation findet an Stufen statt /96/. Dieses Adsorbat mit längerer Lebensdauer /42/ hebt bei höherer Konzentration die Rekonstruktion auf (5.2., Abb.5-8).

Auch dieser Effekt wurde nicht ausführlicher untersucht. Er zeigt aber bereits, daß es möglich ist, den Mechanismus adsorbatinduzierter Strukturveränderungen nicht nur durch Abbildung der Strukturen (Anfangs- und Endzustand) sondern noch direkter - durch Manipulation - mit dem Tunnelmikroskop zu untersuchen.

4. Die Reaktion der Ni(110)-Oberfläche mit Sauerstoff

Von den niedrig indizierten Nickeloberflächen reagiert die (110)-Oberfläche, die bei fcc-Kristallen die offenste ist, besonders intensiv mit adsorbiertem Sauerstoff. Bei Temperaturen $T > 300\text{K}$ rekonstruiert die Oberfläche schon bei einer Dosis von weniger als 0.5 Langmuir ($1\text{L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$), die Oxidbildung setzt bei einigen L O_2 ein. Viele Ergebnisse über die Struktur der geordneten Phasen und die Kinetik der Phasenübergänge haben Brundle und Broughton zusammengefaßt /20/. Außerdem sind neue Arbeiten zum System Ni(110)/O erschienen, die ergänzende und auch korrigierende Informationen liefern. Dies sind Untersuchungen zur Kinetik der Rekonstruktion /21,22/, eine NRA*-Untersuchung der Bedeckung der Ni(110)/O-p2x1- u. 3x1-Phasen /24/ und eine SEXAFS*-Analyse der 2x1-Struktur /23/. Die Diskussion der STM-Abbildung von Strukturen und Strukturübergängen muß sich an diesen mit nicht lokalen Methoden gewonnenen Eigenschaften der Systeme Ni(110)/O orientieren. Der nächste Abschnitt gibt deshalb eine Übersicht, wobei einige Ergebnisse der Abschnitte 4.2,4.3. schon berücksichtigt werden.

4.1. Strukturmodelle der geordneten Phasen und Strukturübergänge

Die verschiedenen Phasen der mit Sauerstoff bedeckten Ni(110)-Oberfläche können zunächst durch die Bedeckung θ unterschieden werden ($\theta = 1$: 1Ad-Atom pro Oberflächenatom). Die Adsorption ist im hier interessierenden Bereich $\theta \leq 2$ für $T > 20\text{K}$ dissoziativ /27/. Bei niedriger Bedeckung, $\theta < 0.1$, ist die Ad-Phase ungeordnet. Nach einer HREELS*-Studie /34/ besetzen die Sauerstoffatome die Brückenplätze der dichtgepackten Reihen (vgl. Abb 4-1). Brundle /20/ interpretiert die Verlustspektren aber so, daß die vierfach- koordinierten Plätze besetzt werden, analog zur Adsorption auf Ni(100).

*NRA: Kernreaktionsanalyse, SEXAFS: oberflächenempfindliche Analyse der Röntgen-Absorptions-Feinstruktur /8,60/, HREELS: Hochaufgelöste Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie /8/.

Mit zunehmender Bedeckung bilden sich für $T > 300\text{K}$ rekonstruierte Phasen der Chemisorption und Oxidphasen. Die geordneten Phasen sind durch die Überstrukturen, die sie auf dem Grundgitter ausbilden, gekennzeichnet: 2×1 , 3×1 , 9×4 . Es gibt zwei 3×1 -Phasen: $\theta = 0.3$, $\theta = 0.6$; die Bedeckung der 2×1 -Phase ist $\theta = 0.5$. Diese Werte wurden absolut bestimmt durch NRA /24/ ($T=423\text{K}$); andere Methoden, z.B. XPS*/46/, RBS*/28/ ergeben niedrigere Bedeckungen. Die Bedeckung der 9×4 -Phase, die bereits eine Vorstufe zur Oxidation darstellt beträgt etwa eins /36/. All diese Phasen sind metastabil: beim Übergang zu höheren Temperaturen ($T > 500\text{K}$) diffundieren die in ihnen geordneten O_{ad} -Atome ins Volumen /20,37/. Für $T < 500\text{K}$ kann man aber die geordneten Phasen 2×1 und 3×1 als stabil bezeichnen gegenüber einer nicht rekonstruierten O_{ad} -Phase gleicher Bedeckung.

Die Rekonstruktion ist thermisch aktiviert. Die rekonstruierten Phasen werden deshalb präpariert durch Adsorption bei tiefen Temperaturen und Tempern - thermische Desorption ist für $\text{Ni}(110)/\text{O}$ zu vernachlässigen - oder durch Adsorption bei genügend hoher Temperatur. Die Kinetik der Rekonstruktion wurde von Winterlin /21/ mit LEED und durch Messung der Austrittsarbeit untersucht. Die Fläche wurde dabei jeweils bei 90K vorbelegt und auf 500K getempert. Einen direkten Vergleich mit den STM-Adsorptionsexperimenten zur Eichung der θ -Skala liefern Untersuchungen der Adsorptionskinetik bei konstanter Temperatur ($300\text{K}/21,34/$; $423\text{K}/24/$).

Die niederbedeckte 3×1 ist nach Adsorption bei 300K oder 423K nur schlecht geordnet. Die Austrittsarbeit als Funktion der Dosis wächst bei 300K im Bereich $\theta < 0.3$ monoton /34/ und verhält sich damit so wie bei tiefen Temperaturen, bei denen die Oberfläche nicht rekonstruiert /21/.

* XPS: Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie

RBS: Rutherford-Rückstreuungs-Spektroskopie

Das Beugungsbild zeigt Streaks parallel $[1\bar{1}0]$ und wird durch Tempern ein wenig schärfer. Auch wenn Sauerstoff bei 423K adsorbiert sind die Reflexe unscharf und im Bereich ihrer maximalen Intensität $\theta = 0.3$ sind die halbzahligen Reflexe der 2×1 bereits stärker /24/. Bei unseren eigenen LEED-Beobachtungen - die Reflexintensitäten wurden nicht vermessen - haben wir auch bei $T = 470\text{K}$ keine 3×1 als Vorstufe der 2×1 feststellen können. Während der Bildung der 2×1 steigt $\Delta\phi$ nicht mehr monoton mit der Dosis an, sondern nimmt sogar ab /21/. Temperatursprung-Versuche zeigen explizit, daß die $\Delta\phi$ -Abnahme mit der Rekonstruktion korreliert ist /24/. Die Rekonstruktion kann also der Bildung der 2×1 -Phase zugeordnet werden.

Beim Übergang $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ steigt $\Delta\phi$ wieder leicht an. Diese Charakteristik ' $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1 / d\Delta\phi < 0$ - $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1 / d\Delta\phi > 0$ ' findet bei der STM-Abbildung des Übergangs ein anschauliches Analogon, Abb.4-13: während der 2×1 -Bildung rauht sich die Fläche auf ($\langle \Delta z \rangle = 0.3\text{\AA}$), beim Übergang $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ geht die Rauhgkeit wieder etwas zurück ($\langle \Delta z \rangle \leq 0.2\text{\AA}$). Der Begriff der Rauhgkeit bedeutet bei einer STM-Topographie der Rasterweite $\Delta x, \Delta y = 10\text{\AA}$, daß typische Strukturen nicht viel größer als diese Rasterweite sind. Allerdings gehen in die Strukturen, wenn sie während der O_2 -Dosierung abgebildet werden, auch dynamische Prozesse ein, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Die Kinetik des Übergangs $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ ließ sich an das Modell von Avrami /103/ anpassen /21,22/, wonach der Prozeß einem Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus /38/ folgt.

Der Übergang $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ zeigt sich im Beugungsbild durch die Folge ' $2 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ + Streaks parallel $[1\bar{1}0]$ + $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ + 3×1 '. Das bedeutet, daß der Übergang über einen Zwischenzustand eindimensionaler Unordnung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung abläuft /45/. Die Topographien des nächsten Abschnitts werden zeigen, daß eine 3×1 -Phase, die nicht getempert wurde (Präparation bei 420K), Relikte dieses Zwischenzustandes enthält, in dem beide Phasen in sehr kleinen Domänen existieren.

Der Strukturübergang $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ kann nicht isoliert von der Oxidbildung betrachtet werden, die in diesem θ -Bereich bereits möglich ist. Der Einsatz der NiO-Keimbildung hängt von der Temperatur und von der Defektkonzentration auf der Oberfläche ab /39,85/. Bei 300K bilden sich bereits im unteren Bedeckungsbereich $\theta \approx 0.5$ der 3×1 -Phase NiO-Keime, während bei 475K die 3×1 erst vollständig ausgebildet wird, bevor Oxid entsteht /20,29/. Dies stimmt auch mit LEED-Ergebnissen von Wintterlin /21/ überein: der Existenzbereich des $2/3$ -Reflexes als Funktion der Dosis wird mit zunehmender Temperatur zu höheren Dosen hin erweitert. Bei der Untersuchung der getemperten Flächen, s.o., unterscheiden sich die Beugungsbilder für die Vorbelegungen 1.05L und 1.2L ein wenig. Die kleinere Dosis ergab das 3×1 -Beugungsbild; bei der größeren zeigten sich außer den drittelzähligen Reflexen auch Andeutungen der $(1/2, 3/4)$ -Reflexe der 9×4 -Phase.

Einen Oxid-Keim kann man sich nach dem Modell von Fehlner und Mott /56/ vorstellen als einen Punktdefekt durch Platzwechsel eines Ni- und eines O-Atoms. Eine Topographie der 3×1 -Phase zeigt Strukturen (Abb.4-4,e+), die möglicherweise Keime des Oberflächenoxids darstellen (4.2.1.).

Der Keimbildungs- und Wachstumsprozeß der Oberflächenoxidation wurde von Holloway und Hudson /86/ für Ni(100)/O modelliert. Für die Korrelation mit der lokalen Beobachtung durch STM ist interessant, ob die Rate der Oxidbildung von der Keimbildungsrate oder von der Wachstumsrate der Inseln dominiert wird. Nach dem Modell trifft letzteres zu: NiO wird bevorzugt an NiO-Inselrändern gebildet. Das Modell beschreibt die Kinetik qualitativ auch für Ni(110) /39,87/. Es gibt das Inselwachstum für Ni(110) sogar richtiger wieder, weil es die Diffusion eines O_2 -Precursors auf der O_{ad} -Schicht voraussetzt, was für Ni(110) eher zutrifft als für Ni(100). Für Ni(100) haben Holloway und Hudson die Keimbildungsdichte für die Grenzfälle berechnet, daß die Reaktionsrate entweder nur von der O_2 -Oberflächendiffusion oder nur von der O_2 -Dissoziation an Inselrändern bestimmt wird. Inseln der Größe $(100\text{\AA})^2$ bis $(1000\text{\AA})^2$ sollten danach für die Oxidausbreitung typisch sein.

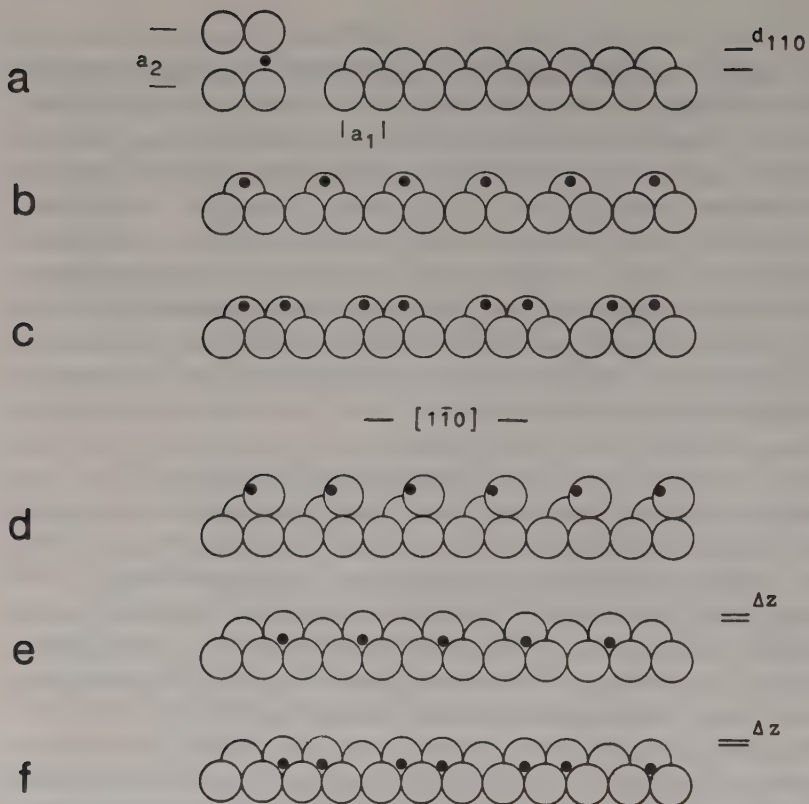


Abb. 4-1

- a) Die 110-Oberfläche eines fcc-Kristalls. Für Nickel ist $a_1 = 2.5\text{\AA}$, $a_2 = 3.5\text{\AA}$ und die Stufenhöhe $d_{110} = 1.25\text{\AA}$.
- b) Missing Row-Modell: jede zweite $[001]$ -Reihe fehlt; die O-Atome sitzen in den langverbrückten Plätzen der übrigen $[001]$ -Reihen.
- c) Missing Row-Modell für die 3×1 ($\theta = 2/3$).
- d) Sägezahn-Modell: jede zweite $[001]$ -Reihe wird durch eine $[001]$ -Reihe der nächst höheren 110-Gitterebene ersetzt.
- e) Die O-Atome sitzen unter Ni-Atomen der ersten Atomlage/88%.
- f) Variante von e) für die 3×1 .

Die heute vorherrschenden Strukturmodelle für die 2×1 sind das Missing-Row-(MR-)Modell von Verheij et al./40/ und das Sägezahnmodell (ST) von Schuster und Varelas /30/. Beim MR-Modell fehlt jede zweite $[001]$ -Atomreihe der Oberfläche (Abb.4/1b), beim ST-Modell wird sie in die nächst höhere Gitterebene gehoben (Abb.4/1d). Das MR-Modell wird durch ALICISS*-Experimente von Niehus et al./33/ stark unterstützt. Andererseits wird es von Baberschke et al./23/ ausgeschlossen: die SEXAFS-Analyse ergibt gute Übereinstimmung mit einem modifizierten ST-Modell. Eine LEED -Strukturanalyse eines dieser Modelle liegt bislang nicht vor. Außer durch ihre Struktur unterscheiden sich ST und MR dadurch, daß MR einen Transport von 0.5mL Ni-Atomen über etwa die halbe Weite einer Domäne erfordert, während im ST-Modell nur Verrückungen um 2.5Å (NN-Abstand) zum Aufbau der 2×1 erforderlich sind.

Es sei schon vorweggenommen, daß wir anhand der Abbildungen von 2×1 - und 3×1 -Domänen nicht eines der genannten Modelle als das "richtige" bezeichnen können. Wir haben aber keine Anzeichen für den zu MR-Struktur gehörenden Massentransport gefunden. Daher ist ein displazives Modell /7/, d.h.eines, das mit lokalen Verrückungen auskommt, wahrscheinlicher. Das MR-Modell erscheint auch nicht plausibel, wenn man nach der treibenden Kraft für die Rekonstruktion in eine 2×1 (MR)-Phase fragt. Wenn die O-Atome in oder nahe bei den langverbrückten Plätzen sitzen, dann ändert sich durch das Fehlen jeder zweiten $[001]$ -Reihe die Zahl ihrer nächsten und sogar übernächsten Nachbarn nicht. Obwohl also die O-Adsorption eine Rekonstruktion der Oberfläche erzwingt, bliebe im MR-Modell die lokale Umgebung eines O_{ad} -Atoms fast so, wie sie ohne die fehlenden Reihen wäre /23/.

In einer frühen STM-Untersuchung der 2×1 wurde von Baro et al./31/ auf eine Asymmetrie der Struktur, nämlich das Fehlen der $(1\bar{1}0)$ -Spiegelebene hingewiesen und daher das ST-Modell favorisiert. Allerdings kann diese Asymmetrie auch durch die Abbildung einer symmetrischen Struktur mit einer asymmetrischen Spitze verursacht sein - Ref.31 liegen nicht genügend Daten zugrunde, um dies auszuschließen.

Die Abb.4-1e zeigt ein 2x1-Modell nach einem Vorschlag von Moritz /88/. Jede zweite [001]-Atomreihe ist um $\Delta z = 0.3$ bis $0.4\text{\AA}$ angehoben. Die O-Atome sitzen unter den Brückenplätzen dieser Reihen, wobei der Ni/O-Abstand mit dem SEXAFS-Ergebnis /23/ übereinstimmt.

Bei allen Modellen der Abb.4 sitzt das O-Atom in der (001)-Spiegelebene zwischen zwei benachbarten Ni-Atomen der obersten Lage. Dabei stehen jeweils noch der Abstand $d_{\perp}$ und eine kleine Auslenkung in $[\bar{1}10]$ -Richtung als Parameter zur Verfügung.

Über die 3x1-Phase gibt es nur wenige strukturelle Untersuchungen. Die Ergebnisse der Ionenstreuung von Verheij et al. ergeben wieder ein MR-Modell, bei dem in diesem Fall jede dritte [001]-Atomreihe fehlt /40,41/. Engel und Rieder haben die 3x1-Phase mit He-Beugung untersucht /35/. Die Elektronendichte-Korrugationsfunktion, die sie über einen Hard-Wall-Formalismus aus den Beugungsdaten errechnet haben, ist mit diesem MR-Modell kompatibel. Allerdings können durch He-Beugung die Orte der Atomrümpfe prinzipiell nicht bestimmt werden, da die He-Atome einige a.u. vor der ersten Atomlage gestreut werden und nur die Elektronendichte der langreichenden Wellenfunktionen des Valenzbandes geprobt wird /84/. Darin besteht eine Verwandtschaft zu STM als Methode der Strukturaufklärung.

Analog zur 3x1-Variante des Missing Row-Modells läßt sich auch das Modell der Abb.4-e auf die 3x1 erweitern: Abb.4-f. Für diese Struktur gibt es bisher keine direkte Bestätigung durch andere Methoden; unsere Ergebnisse sind aber mit der Kombination 4-1e, 4-1f besonders gut kompatibel.

In den 2x1- und 3x1-Phasen ist der Sauerstoff chemisorbiert. Die 9x4-Struktur wird als Oberflächenoxid oder Pseudo-oxid bezeichnet /36/. Der qualitative Unterschied der Bindung folgt kinetisch aus dem Anstieg des Haftkoeffizienten beim Einsatz der NiO-Keimbildung /29/. Strukturell ist die Oxidation durch das Eindringen des O-Atoms in die Oberfläche und die damit verbundene Änderung des Bindungszustands definiert /56/. Den Unterschied zwischen Chemisorption und Oxidation zeigt auch eine UPS-Untersuchung, wobei die Intensität des Ni-3d-Peaks als Funktion der Dosis dargestellt wurde /27/.

Die von May und Germer 1968 vorgeschlagene 9×4 -Struktur /36/ basiert auf einer geometrischen Interpretation der LEED-Reflexe. Eine (100)-Gitterebene eines NiO-Kristalls (NaCl-Struktur, $a = 4.1 \text{ \AA}$ /92/) läßt sich, um 5% komprimiert, einer Ni(110)-Unterlage anpassen, vgl. Abb. 4-1g: $d_{220}(\text{NiO}) = 2.95 \text{ \AA}$ (= der Ni-O-Abstand), $(9/8) \cdot a_1 = (5/4) \cdot a_2 = 2.8 \text{ \AA}$. Eine Ni(110)- 9×4 -Einheitszelle enthält damit 8×5 komprimierte NiO(100)-Einheitszellen, entsprechend einer Bedeckung $\theta = 10/9$.

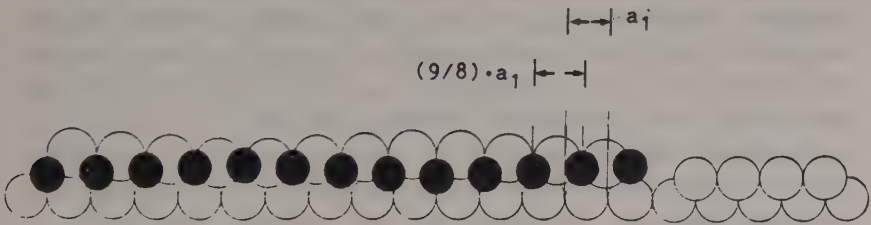


Abb. 4-1g

Querschnitt durch die 9×4 -Struktur nach dem Modell von May und Germer.

4.2. Ergebnisse zur Struktur der Ni(110)/O-Phasen

4.2.1. Die chemisorbierten Phasen Ni(110)/O-2x1,3x1

In der Abbildung mit dem Tunnelmikroskop werden die rekonstruierten Strukturen 2x1 und 3x1 als wellige Flächen gezeichnet, Abb.4-2 - 4-6. Die Barrierenhöhe ist jeweils in Phase mit der Topographie, vgl.3.2.u.Abb.4-5. Der Glättungsfaktor $\Delta d/h_s$ kann durch den Verlauf der Linien an Stufen abgeschätzt werden, vgl.3.1., aber auch der lokale Beitrag der O-Atome zum Tunnelstrom muß berücksichtigt werden.

Beim 2x1-Bild (Abb.4-2) ist die Weite B der Stufe gerade wegen der Korrugation der Terrassen nicht genau abzulesen. Außerdem unterscheidet sich hier die Geometrie schon qualitativ von Abb.3-2. Schätzungsweise liegt B zwischen 4Å und 6Å. Mit $B = 4\text{Å}$ folgt aus Gl.3-4: $\Delta d/h_s = 0.7$ ($L = 5.8\text{Å}$). Die Welligkeit $\Delta d = 0.5\text{Å}$ ergibt damit $h_s = 0.7\text{Å}$.

Die 3x1-Phase (Abb.4-3 - 4-5) ist schwächer korrigiert und die Welligkeit ist etwas unregelmäßig. Im Mittel ist $\Delta d = 0.2\text{Å}$ (Abb.4-5). Die Stufenbreite aus Abb.4-3 und 4-4, $B = 5\text{Å}$, ergibt mit $L = 8.7\text{Å}$: $h_s = 0.3\text{Å}$.

Die Rauigkeiten unterscheiden sich von den Ergebnissen der Helium-Beugung /35/. Mit verschiedenen Parametern B gilt:

	Δd	$\Delta d/h_s$	h_s, STM	(B)	$h_s, \text{He-Beugung}$
<u>2x1:</u>	0.5Å	0.64	0.7Å	(4Å)	0.5Å
		0.55	0.9Å	(5Å)	
		0.43	1.1Å	(6Å)	
<u>3x1:</u>	0.2Å	0.78	0.26Å	(4Å)	0.44Å
		0.70	0.29Å	(5Å)	
		0.64	0.31Å	(6Å)	

Die STM-Werte h_s der 3x1-Struktur sind nur schwach vom Glättungsparameter B abhängig: $h_s = 0.3\text{Å}$. Für die 2x1 ist die korrigierte Welligkeit $h_s > 0.8\text{Å}$ bereits mit der Stufenhöhe $d_{110} = 1.25\text{Å}$ vergleichbar. Die Rauigkeit der He-Beugung für beide Strukturen mit Missing-Row-Modellen berechnet; es ist daher nicht überraschend, daß die Werte nahe beieinander

liegen. Die unterschiedlichen STM-Rauhigkeiten machen aber, abgesehen von der Struktur der 2×1 per se, die Analogie 2×1 -MR/ 3×1 -MR /40,41/ unwahrscheinlich, vgl. Abb.4-1b,c. Die Nahordnung von Ni- und O-Atomen ist für beide Strukturen ähnlich. Dies ergibt ähnliche Streupotentiale für die He-Beugung und sollte auch vergleichbare STM-Konturen ergeben.

Viel besser passen die Modelle Abb.4-1e und f zu den Topographien, denn sie legen nicht schon ähnliche Strukturelemente für 2×1 und 3×1 fest. Im Gegenteil ist es bei dieser Strukturkombination sogar plausibel, daß die durch die eingebauten O-Atome ausgelenkten Ni-Atome der 2×1 bei der 3×1 wieder etwas relaxieren, weil die größere Einheitszelle mehr Freiheitsgrade hat. Auch der Anstieg von $\Delta\phi$ beim Übergang $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ spricht dafür, daß sich die Nahordnung der O-Atome ändert, vgl.4.1. In einem einfachen Bild - ein chemisorbiertes elektronegatives Atom bildet einen Dipol mit der Oberfläche - könnte man sagen: die Änderung der Nahordnung verläuft beim Übergang $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ im Vergleich zur Rekonstruktion $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ in entgegengesetztem Trend.

Bei der Konstruktion der Abglättung $\Delta d/h_s$ ist die 'wahre' Fläche $z_{I,V}$ eine Isofläche von $\rho(r_O, E_F)$, deren mittlerer Abstand zur ersten Gitterebene - und damit deren 'wahre' Welligkeit h_s - vom Spitzenradius abhängt. Die Stufenbreite B schätzt aber gerade den Spitzenradius ab, der für Abb.4-2 und Abb.4-3/4-4 ungefähr gleich ist. Damit ist sichergestellt, daß in Abb.4-3 nicht aufgrund einer breiten Spitze eine Isofläche abgetastet wird, die weit (z.B. $15\text{\AA}$) vor der Oberfläche liegt und nur deshalb fast glatt ist: bei gleichen Radien hängt der mittlere Abstand - wenn sich die Strukturen nicht zu sehr unterscheiden - in gleicher Weise vom Tunnelstrom ab.

Die Abb. 4-2 der 2×1 -Struktur wurde mit höherem Tunnelstrom (40nA) als die Abb.4-3,4-4 der 3×1 (6.3nA) aufgenommen, was nach Gl.3-6 - die hier nur als grobe Abschätzung gelten kann - einem Abstandsunterschied von ca. $1\text{\AA}$ entspricht ($\phi := 4\text{eV}$). Für eine adsorbatfreie rekonstruierte Struktur ändert $\Delta(d) = 1\text{\AA}$ nach Gl.3-3 das Verhältnis $\Delta d/h_s$ für nicht zu kleine Abstände d nur unwesentlich /9/.

Der Beitrag der Sauerstoffatome zum Tunnelstrom und damit zur Strukturabbildung ist noch abzuschätzen. Dafür

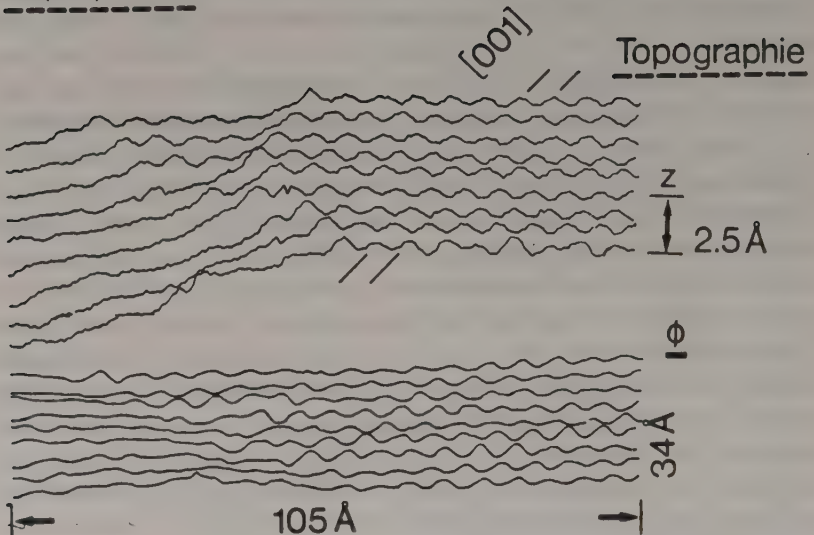
Ni(110) - 2x1

Abb. 4-2

Topographie und Barrierenhöhe ϕ der Ni(110)/O-2x1 Phase

$T = 420\text{K}$, $V_t = 0.5\text{V}$, $I_t = 40\text{nA}$, $\alpha = 30^\circ$

Die Abbildung zeigt zwei rekonstruierte 2x1-Domänen, die durch eine Monostufe parallel [001] getrennt sind. Der Bereich links unten gehört offenbar zu einer durch mehrere Monoterrassen abgeglätteten Mehrfachstufe. Die Periode von 5.7 Å entspricht einem Winkel von 61° zwischen x-Achse und [001], in guter Übereinstimmung mit dem Beugungsbild. Wenn man die Richtung der [001]-Reihen in der x,y-Ebene direkt ausmisst, erhält man $54^\circ \pm 1^\circ$. Der Unterschied weist auf eine Drift von 10% parallel [001] hin.

kommen Rechnungen von Doyen /52/ für Ni(100)/O mit einer W(6s,6p)-Spitze und von Lang /104/ für Jellium/Na und Jellium/S mit einer Na-Spitze in Betracht. Für Ni(100)/O unterscheiden sich die Funktionen $z_{I,V}(\underline{r})$ und $\rho(\underline{r}, E_F) = \rho_i$ im Gegensatz zur Theorie von Tersoff und Hamann /9/ beträchtlich. Die Δz -Korrugation von $\rho = \rho_i$ würde - angewandt auf voneinander unabhängige O-Atome in der 2x1 und 3x1 - in der Größenordnung von 1Å liegen, die Korrugation der theoretischen Tunnelprofile $z_{I,V}$ aber im Bereich 0-0.2Å. Dabei nimmt die Δz mit dem Abstand zu. Für kleinere Abstände - Richtwert: 4Å - kann die Auslenkung über dem O-Atom sogar negativ sein.

In der Rechnung von Lang /104/ stimmen die Funktionen $z_{I,V}$ und $\rho = \rho_i$ gut überein. Die $z_{I,V}$ - Kurve ist für ein einzelnes adsorbiertes Schwefelatom Gauß-ähnlich mit einer Halbwertsbreite von ca. 5Å. Im Abstand 5Å(2x1) bzw. 7.5Å(3x1) voneinander adsorbierte S-Atome würden - wieder als voneinander unabhängig angenommen - eine $z_{I,V}$ -Welligkeit von 0.1-0.2Å ergeben.

Die Ergebnisse beider Theorien lassen sich nur mit Vorbehalt auf die Systeme Ni(110)/O anwenden, weil sich wegen der Rekonstruktion auch die elektronische Struktur von Ni(100)/O bzw. Jellium/S unterscheiden wird. Doyen /52/ hat das am ehesten vergleichbare System gerechnet, wobei aber die Identität der Spitze und die damit verbundene Besonderheit - $z_{I,V} = \rho_i$ und die negativen Auslenkungen von $z_{I,V}$ - nicht überbewertet werden sollten, da über die Spitze in der Praxis nicht viel bekannt ist, vgl. 2.3. Das Modellsystem von Lang /104/ hat den Vorteil einer allgemeineren Spitze, und das Adsorbat ist mit Sauerstoff chemisch vergleichbar. Auch INS*-Untersuchungen haben gezeigt, daß die elektronische Struktur für Ni/O, Ni/S und Ni/Se im Bereich der äußersten Atomlage recht ähnlich ist /129/. Im Hinblick auf beide Theorien bietet sich die Abschätzung an, daß das O-Atom positiv zu $z_{I,V}$ beiträgt und die Auslenkung 0.1-0.2Å beträgt.

* INS: Ionen-Neutralisations-Spektroskopie

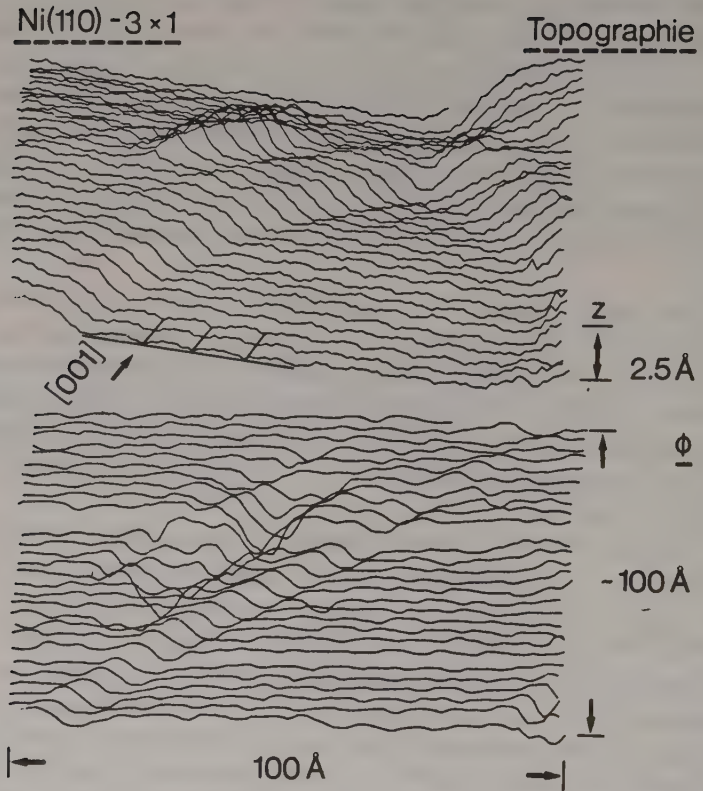


Abb. 4-3

Topographie und Barrierenhöhe ϕ der Ni(110)/O- 3×1 Phase
 $T = 420\text{K}$, $V_t = 0.4\text{V}$, $I_t = 6.3\text{ nA}$, $\alpha = 30^\circ$
 Die 3×1 -Phase wird durch die Korrugation mit einer
 Periode $(3 \cdot 2.5\text{ \AA}) / \cos 30^\circ = 8.7\text{ \AA}$ identifiziert.

Die Abb.4-2,4-3 geben einen mehr räumlichen Eindruck der rekonstruierten Flächen. Die Abb.4-4 zeigt strukturelle Einzelheiten der 3×1 -Phase. Das Flächenstück ist nur $21 \text{ \AA}$ breit (vgl.2.2.), d.h., der Abstand zwischen zwei Scan-Linien ist $3 \text{ \AA} / \cos 30^\circ = 3.5 \text{ \AA} = b_2$. Der Drift-Vorschub pro Linie beträgt also ungefähr eine Einheitszelle in $[001]$ -Richtung. Die $[001]$ -Achse ist parallel zu den eingezeichneten Linien, die die Minima der Profile verbinden.

Diese sind lateral - und auch in der Höhe, vgl.Abb.4-5 - genauer definiert als die Maxima der Struktur. Sie dürften deshalb die stabileren oder die besser geordneten Atomreihen bezeichnen. Im Modell 4-1f wären dies die $[001]$ -Reihen auf Gitterpositionen, im Missing-Row-Modell wären es gerade die fehlenden Reihen. Der Bereich rechts zeigt, daß auch zweifache und vierfache Perioden in der 3×1 -Domänenstruktur vorkommen. Im Fall $3/4/3$ handelt es sich um eine Antiphasen-Domäne. Die Kombination $3/2/4/3$ könnte ein Relikt der Koexistenz $2 \times 1/3 \times 1$ beim Übergang in die 3×1 -Phase sein, (vgl.4.1.): zwei benachbarte 3×1 -Einheitszellen sind ersetzt durch eine zweifache und eine vierfache Periode - Unordnung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Unregelmäßigkeit setzt sich über mindestens acht Gitterkonstanten periodisch fort - Ordnung in $[001]$ -Richtung. Ähnlich ist dies auch in Abb.4-6 zu erkennen.

An einigen Stellen sind zwei benachbarte 3×1 -Einheitszellen nicht durch ein Minimum getrennt (b,c,e). Der Tunnelstrom wird also an einigen Stellen über den stabilen $[001]$ -Reihen erhöht, was durch eine Auslenkung $\Delta z \approx +0.1 \text{ \AA}$ kompensiert wird. Es handelt sich um einen echten Struktureffekt, der durch die Scans der umgekehrten Richtung verifiziert wird. Die Ausdehnung der Strukturen parallel $[001]$ beträgt etwa einen $[001]$ -Gitterabstand. Eine konkurrenzlose Erklärung für derartige singuläre Strukturelemente kann es nicht geben. Möglicherweise sind hier einzelne O-Atome ungeordnet adsorbiert, und zwar nicht in bzw. unter der ersten Ni-Atomlage (Abb.4-1e bzw.4-1f), sondern über den Minima der Topographie, d.h. über den langen Brücken. Diese Konstellation - zwei benachbarte 3×1 -Einheitszellen mit einem zusätzlichen O_{ad} -Atom dazwischen (Abb.4-4e,+) - könnte einen Keim für die Bildung des Oberflächenoxids aus der chemisorbierten Phase

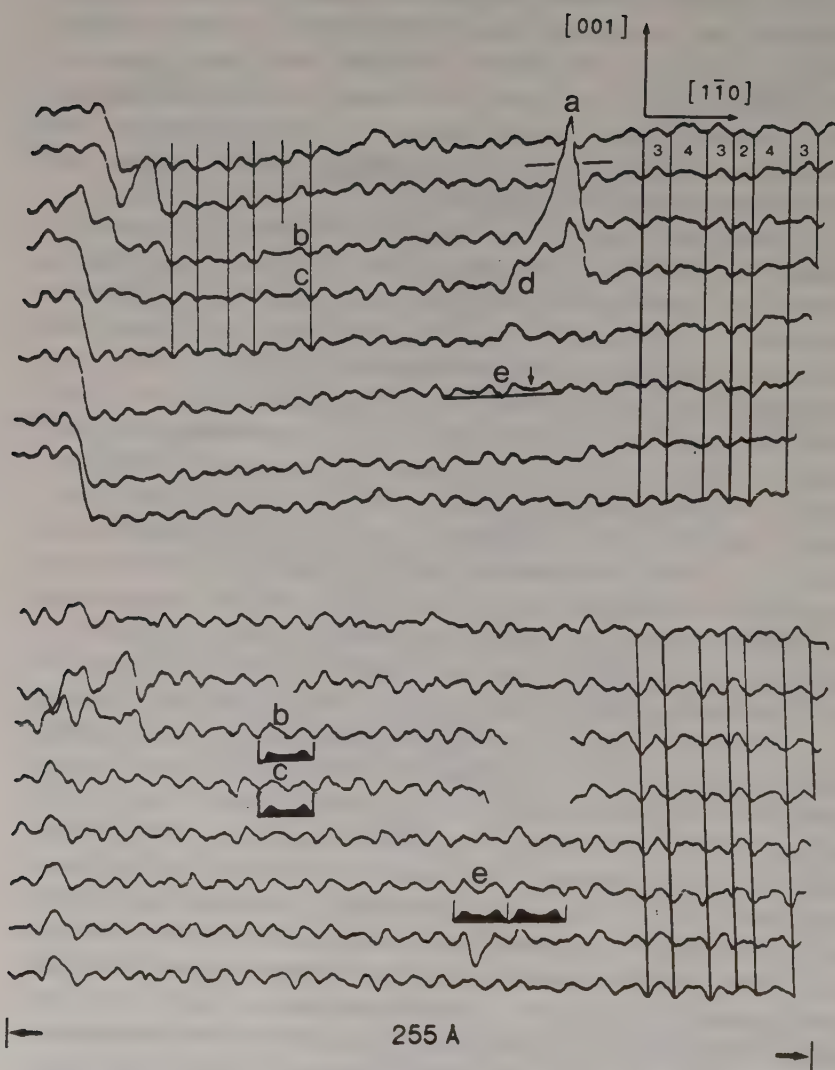


Abb.4-4

Hochauflöstes Bild der Ni(110)/O-3x1 Phase
 Param. wie Abb.4-3, 1D-Scan

darstellen. Die positive Auslenkung Δz stimmt auch mit der Rechnung der vergleichbaren Systeme /52,104/ überein.

Die Barrierenhöhe verhält sich an jenen Stellen etwas unerwartet (b,c,e,unteres Bild): keine Abweichung vom Verlauf in regelmäßigen Bereichen. Falls an den Minimumplätzen O-Atome sitzen, werden sie vom ϕ -Scan übersehen. Es könnte sein, daß das O-Atom durch seinen Beitrag zu $\rho(\underline{r}, E_F)$ die Linien $z_{I,V}$ um $\Delta z \approx 0.1 \text{ \AA}$ anhebt, daß sich aber der Gradient der Ladungsverteilung beim gegebenen Abstand z nur schwach ändert. Dies müßte durch weitere Messungen bei verschiedenen Abständen und vor allem auch durch STS bei verschiedenen Spannungen untersucht werden. Hier böte sich die Möglichkeit, die Tunneleigenschaften eines einzelnen Ad-Atoms herauszufinden.

Die Strukturen a,d in Abb.4-4 gehören wahrscheinlich zu einem Cluster, dessen erste Atomlage Ni-Atome auf regulären Gitterplätzen sind, da die Struktur eine Schulter in Höhe der Monostufe hat. Die Spitze ist weniger als zwei ganze Atomlagen hoch, weil die zweite Lage nur aus wenigen Atomen besteht. Die Struktur d und Strukturen vor der Stufe sind weniger als eine Atomlage hoch, weil sie ein Stück neben der Scanlinie liegen und teilweise nur seitlich abgetastet werden.

Die Abb.4-6 zeigt 2D-Scans der Barrierenhöhe (die Daten wurden nicht gespeichert und es liegt keine Topographie dieser Fläche vor). Hier koexistieren 2×1 - und 3×1 -Domänen, dabei ist die Welligkeit der 3×1 größer. Es könnte sich hierbei um einen Abglättungseffekt handeln. Die Amplituden unterscheiden sich etwa um einen Faktor 1.5. Wenn man annimmt, daß die geometrische Konstruktion von $\Delta d/h_s$ auch für die Barrierenhöhe sinnvoll ist - wobei dann B ein reiner Parameter ist, vgl.3.1. -, dann gilt mit den Werten für die Topographie, s.o, falls $h_s(\phi)$ für beide Phasen gleich ist:

$$\Delta d(\phi, 2 \times 1) / \Delta d(\phi, 3 \times 1) = \begin{cases} 0.70/0.55 = 1.3 \text{ f.B} = 5 \text{ \AA} \\ 0.64/0.43 = 1.5 \text{ f.B} = 6 \text{ \AA} \end{cases}$$

Das bedeutet, daß die Welligkeit für beide Phasen innerhalb 20% übereinstimmt.

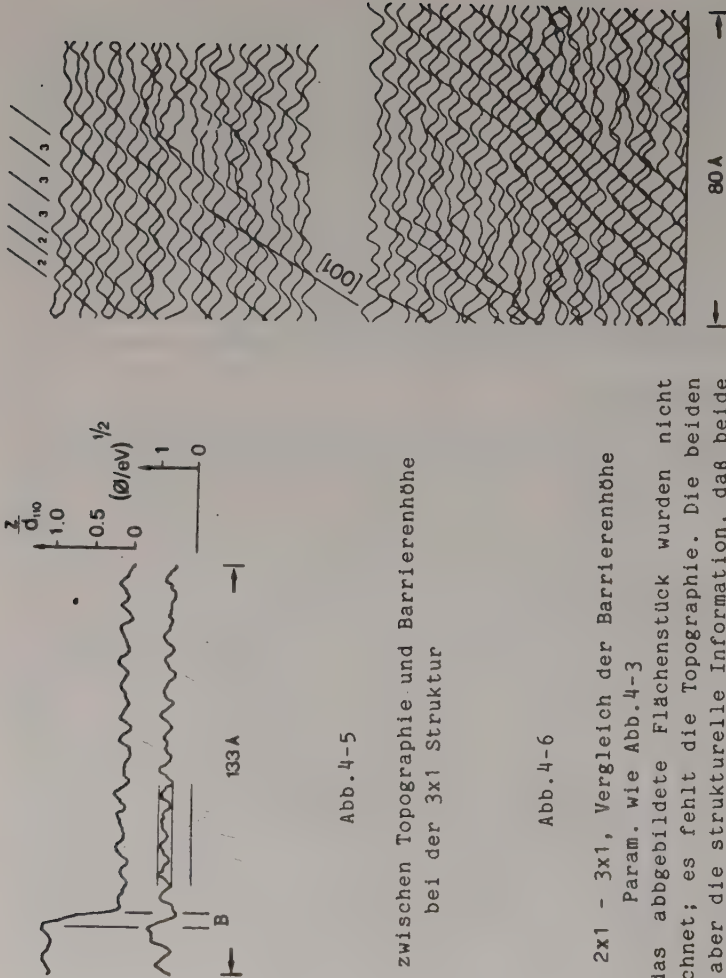


Abb. 4-5

Beziehung zwischen Topographie und Barrierenhöhe
bei der 3x1 Struktur

Abb. 4-6

Koexistenz 2x1 - 3x1, Vergleich der Barrierenhöhe
Param. wie Abb. 4-3

Die Daten für das abgebildete Flächenstück wurden nicht digital aufgezeichnet; es fehlt die Topographie. Die beiden Bilder enthalten aber die strukturelle Information, daß beide Phasen direkt benachbart koexistieren können. Die Barrierenhöhe oszilliert bei der 3x1 stärker als bei der 2x1.

4.2.2. Das 9x4-Pseudooxid

Die 9x4-Phase wird mit STM prinzipiell anders abgebildet als die rekonstruierten Phasen der Chemisorption. Diese ergaben wellige Strukturen mit durchschnittlich positivem Δz und die Profile $z_{I,V}$ konnten entsprechenden Verrückungen von Ni-Atomen zugeordnet werden. Verträglich mit allen experimentellen Daten und theoretischen Ergebnissen war die Annahme, daß die O-Atome einen vergleichsweise kleinen Beitrag zum Tunnelstrom und damit zu den Profilen liefern. Eine 9x4-Domäne wird dagegen, wie man in Abb.4-7 erkennt, auch durch Vertiefungen abgebildet. Sie läßt sich beschreiben durch ein Plateau der Höhe $\langle \Delta z \rangle = 0.3 \text{ \AA}$ mit einer regelmäßigen Anordnung von Vertiefungen $\Delta z_1 = -0.7 \text{ \AA}$, Abb.4-8,4-10.

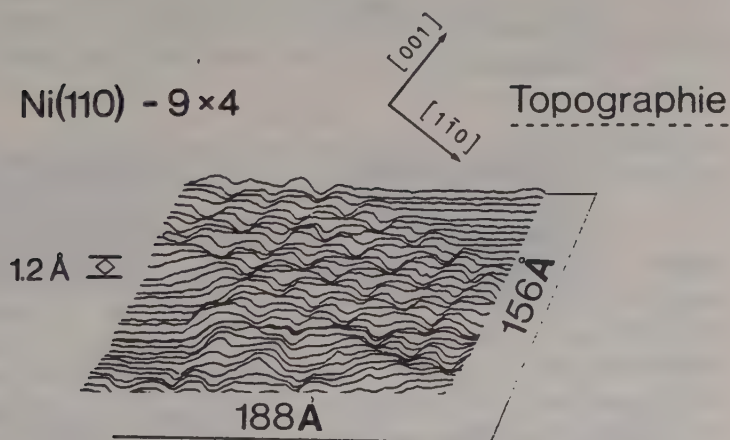


Abb.4-7

Die Ni(110)-9x4-Phase

$T = 410\text{K}$, $V_t = 50\text{mV}$, $I_t = 1\text{nA}$, $\alpha = 21^\circ$

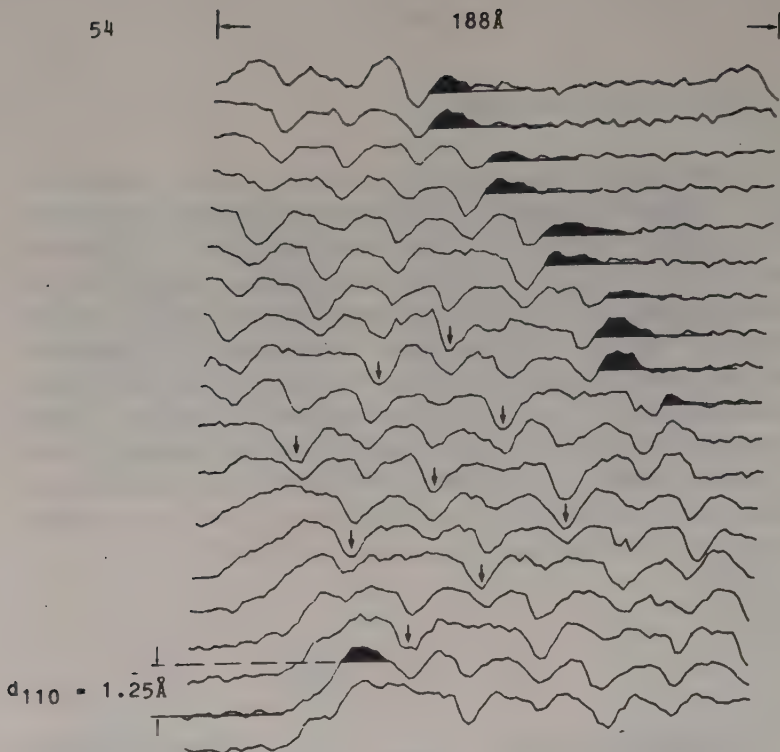


Abb. 4-8

Die Topographie des 9x4-Pseudooxids enthält Vertiefungen (+), an denen auch der Leitwert des Tunnelkontaktes minimal ist.

Für die Abb. 4-9, 4-10 wurden die Daten digital aufbereitet. Bezüglich des flachen 3x1-Niveaus überwiegen die negativen Δz -Auslenkungen. Dies hängt aber vom Spitzenradius ab. Vor der Aufnahme dieser Topographie wurde die Spitze präpariert (2.3.iii). Zuvor war gerade die 9-fache Periodizität parallel $[1\bar{1}0]$ aufgelöst worden, kaum zu unterscheiden von der 3x1-Umgebung. Das erklärt, daß bei den Experimenten der in situ-Adsorption die Ausbreitung der 9x4-Phase nicht beobachtet wurde.

Aus den Abb. 4-7, 4-8 folgt nicht direkt, daß die Domäne Vertiefungen enthält - die Alternative wären Anlagerungen der nächst tieferen Terrasse. Dann würde aber bei der Bildung der 9x4-Phase Inselwachstum festzustellen sein, was nicht der Fall ist.

Über die 9x4-Struktur liegen kaum Ergebnisse anderer Methoden vor, und die STM-Daten reichen auch nicht aus, sie quantitativ zu charakterisieren. Folgende qualitative Schlüsse sind jedoch möglich:

Topographie

STS

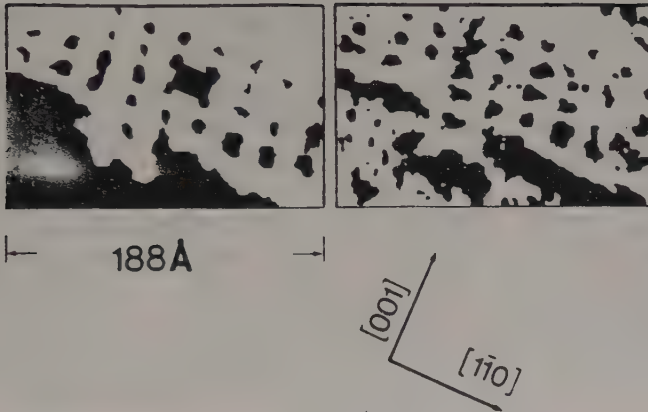


Abb.4-9

Höhenflächendarstellung von Topographie und orts aufgelöster Spektroskopie der 9×4 - Domäne von Abb.4-7. Die Einheitszelle ist in der Topographie hervorgehoben: $9a_1 = 22.3 \text{ \AA}$, $4a_2 = 14.1 \text{ \AA}$. Die Darstellungen zeigen, daß die relativen Minima der Flächen $z_{I,V}(x,y)$ und $(d \ln I / dV)_{I,V}(x,y)$ übereinstimmen.

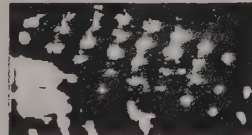
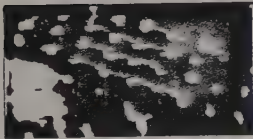


Abb.4-10

Querschnitte durch die 9×4 -Struktur parallel zu den Hauptachsen der Oberfläche mit dem Niveau der 3×1 -Phase als Referenz.

1) Die Vertiefungen bilden nicht nur räumliche Struktur ab: die Abb.4-9 zeigt, daß die Leitfähigkeit des Tunnelkontaktes bei den Vertiefungen auch lokale Minima hat.

2) Im Beugungsbild zeigt sich die 9×4 nur durch die $1/9$ - und $1/4$ -Reflexe, was typisch für Domänenstrukturen ist [36,77]. Diese Reflexe würden auch schon allein durch die Existenz der $Ni(110)-1 \times 1$ - und der (komprimierten) NiO - Einheitszellen entstehen. Daraus folgerten May und Germer [36], daß die Abstände nächster Nachbarn in der 9×4 überwiegend durch Kräfte innerhalb der verzerrten NiO -Schicht - und nicht durch die Wechselwirkung dieser Schicht mit der $Ni(110)$ -Unterlage - bestimmt werden. Dies ist auch Voraussetzung für ihr Modell, in dem die NiO -Nahordnung innerhalb der ersten Schicht sich über die Einheitszelle kaum ändert.

Die Topographie weist eher darauf hin, daß dies nicht so ist. Die laterale Änderung der elektronischen Struktur spricht dafür, daß sich über eine 9×4 - Einheitszelle hinweg Bereiche unterschiedlich starker Bindung an das Substrat abwechseln. Auch im Modell (Abb.4-1g) ändert sich ja die Koordination der O-Atome. Ein Modell dieses Typs ist also mit dem STM-Ergebnis bei folgender Interpretation in qualitativer Übereinstimmung: es gibt in der 9×4 - Einheitszelle zwei Typen von Sauerstoffpositionen. Auf Plätzen niedriger Koordinationszahl ist das O-Atom quasi chemisorbiert. Dies wären in der Topographie die Stellen $\Delta z \approx +0.3 \text{ \AA}$. Auf höher koordinierten Plätzen ist das O-Atom dagegen NiO -artig gebunden, was die Leitfähigkeit reduziert und die Vertiefungen bedingt [136].

3.) Als Erklärung für das 'Löcherwachstum' während der Bildung der 9×4 -Phase (4.3.2.) sollte in Betracht gezogen werden, daß das Pseudooxid noch zusätzliche Ni-Atome aufnehmen kann. Es könnte z.B.sein, daß die oxid-artigen Stellen in der 9×4 abweichend vom Modell (Abb.4-1g) lokal 3D- NiO -Struktur haben, wobei dann die Ni-Bedeckung in 9×4 -Inseln größer als eins wäre.

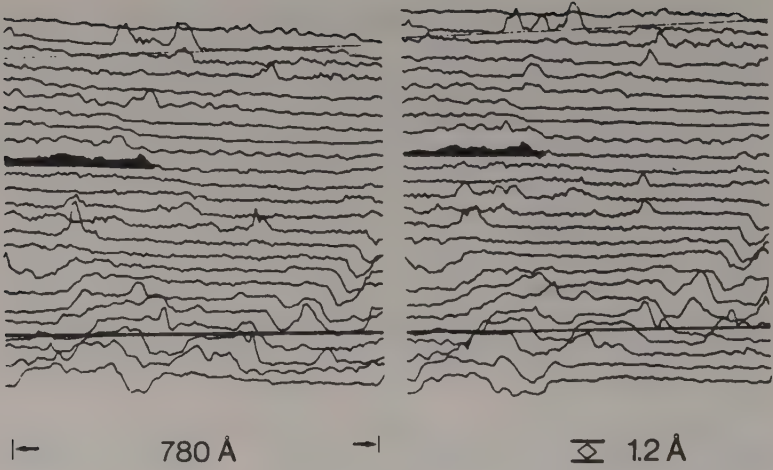
4.2.3. Ungeordnete adsorbierte Strukturen

Die Strukturen der vorangegangenen Abschnitte waren periodisch und ließen sich - wenn es auch für keine der Strukturen ein endgültiges Modell gibt - qualitativ diskutieren: sie wurden durch ihre Periodizität identifiziert, und geometrische und elektronische Strukturparameter konnten jeweils auf der Basis eines Strukturmodells mit den Observablen der Abbildung - Δd , $\Delta \phi$, $dI/dV(x,y)$ - korreliert werden. Dies ist für ungeordnete oder nur nah-geordnete Strukturen nicht möglich. Mit einer Anzahl hochaufgelöster Topographien mit verschiedenen Parametern I, V könnte man Strukturelemente klassifizieren; solche Meßreihen wurden aber nicht durchgeführt.

Ungeordnete Phasen entstehen parallel mit der 9×4 . Abb4-11 zeigt sie als Inseln auf der flachen, vermutlich 3×1 -rekonstruierten Ni(110)-Fläche. Auf der Raster-Skala von ca. $5 \text{ \AA}/\text{Punkt}$ ist keine Regelmäßigkeit zu erkennen. In Abb.4-11 sind jeweils beide Scan-Richtungen gezeigt, um auszuschließen, daß es sich um Artefakte, z.B.durch Signalrauschen handelt. Die Strukturen sind nur durch eine gemittelte Auslenkung $\langle z \rangle \approx 0.2 - 0.4 \text{ \AA}$ zu charakterisieren. Damit steht fest, daß es sich um Ni-O Verbindungen handelt, denn Ni-Inseln sind mindestens $1.25 \text{ \AA}$ hoch. Auch die Bildung einer 'verdünnten' Ni-Adsicht, also die Bildung kleiner Ni-Inseln von Abmessungen $r \approx \Delta x$, ist bei $T=410\text{K}$ ohne die Assistenz von Verunreinigungen nicht möglich, da die Selbstdiffusion bei dieser Temperatur zu stark ist /89/.

Strukturelemente mit $\Delta z = 0.2-0.4 \text{ \AA}$ kamen auch in der 9×4 -Phase vor. Es könnte sich bei diesen unregelmäßigen Profilen also um kleine 9×4 -Domänen handeln. Der hohe Untergrund im LEED-Bild und das Fehlen der $m/9, m/4$ -Reflexe $m \geq 1$ spricht dafür, daß auch Domänen, die kleiner als eine 9×4 -Einheitszelle sind, in größerer Häufigkeit existieren /36/. NiO-Kristallite entstehen erst bei höheren Dosen ($>100\text{L}$)/87/. Abb.4-12 zeigt das Wachstum der Ad-Phase als Funktion der Dosis.

8.7 L



9.5 L

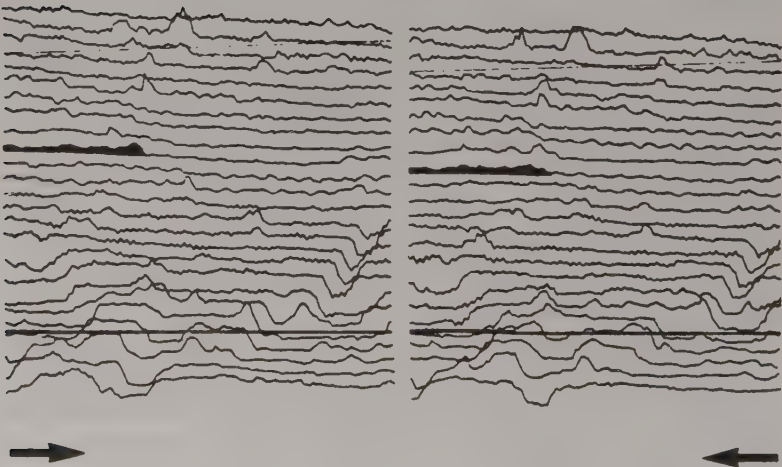


Abb. 4-11

Ungeordnete Adsorbatstrukturen auf Ni(110). Sie entstehen bei einer Sauerstoffbedeckung, bei der sich die 9×4 -Phase bereits gebildet hat.

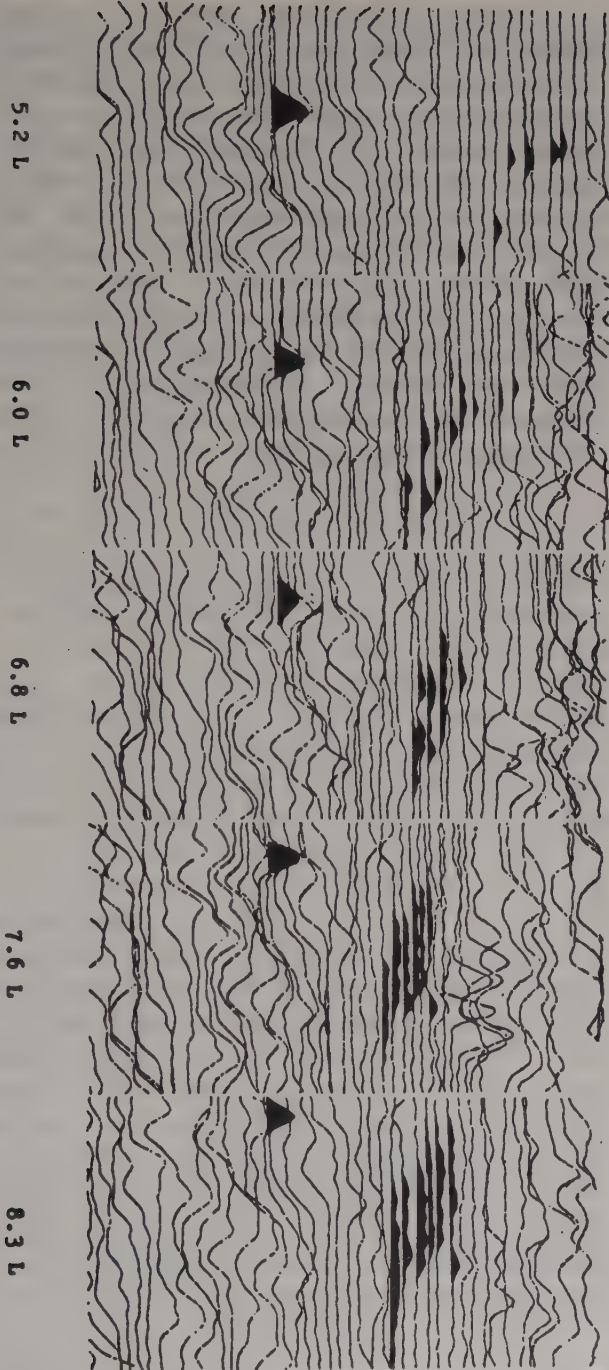


Abb. 4-12: Wachstum der ungeordneten Ni/O-Strukturen

$T = 410\text{K}$, $V_t = 50\text{mV}$, $I_t = 1\text{nA}$

Im Bild '7.6L' sind neben den Adsorbat-Inseln Anlagen der Stufe entstanden, die im nächsten Bild wieder verschwinden. Ihre mittlere Höhe liegt zwischen ein und zwei Monostufen. Bei dieser Δz -Auslenkung kann es sich nur um Ni-Cluster handeln. Es ist aber unwahrscheinlich, daß es kristalline Ni-Inseln des Substrats sind, denn die Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion sind für Ni und Pt vergleichbar /44,89/ und Pt-Inseln dieser Größe sind auch bei $T = 500K$ noch stabil, vgl.5.3. Es ist möglich, daß hier auf der 9×4 -Unterlage kondensiertes Metall diffundiert, daß bei der Entstehung der 9×4 freigeworden ist (Löcherbildung, 4.3.2.). Eine vergleichbare Cluster-Wanderung - in diesem Fall Material der Tunnelspitze - wurde mit STM auf einer Gold-Oberfläche beobachtet /99/.

4.3. Ergebnisse zur Kinetik der adsorbatinduzierten Rekonstruktion.

Strukturveränderungen, die auf Ni(110) durch Adsorption von Sauerstoff induziert werden, sind in diesem Abschnitt als Funktion der Dosis bei den Temperaturen 470K, 420K und 340K dargestellt. Bei den Experimenten wird eine Testfläche von ca. 1000 Å Durchmesser jeweils in möglichst rascher Folge gerastert, während gleichzeitig Sauerstoff in zeitlich linearer Dosis adsorbiert, vgl. 2.2. Die Rasterweite liegt im Bereich $\Delta x = 10 \text{ Å}$, d.h. die Strukturen 2×1 und 3×1 werden nicht lokal aufgelöst, sondern erscheinen auf dieser Skala als Aufrauhung der Oberfläche.

4.3.1. Der Übergang $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ bei 470K

Bei dieser Temperatur wird die Oberfläche erst nach vollständiger Chemisorption oxidiert [28]. Im Experiment wurde die Chemisorption bis zur Sättigung der 3×1 -Phase verfolgt, Abb. 4-13. Die Folge enthält 12 Zustände, jeweils eine Topographie und ein STS-Bild. Die Tunnelspannung beträgt +4V: dies sollte in der STS den deutlichsten chemischen Effekt zeigen, vgl. Abb. 3-6. Die Testfläche mißt $1800 \text{ Å} \times 1000 \text{ Å}$. Die Terrassen, die durch Monostufen getrennt sind, haben kleinere Defekte und sind ansonsten atomar flach. Die ersten 3 Bilder zeigen die noch unrekonstruierte Oberfläche. Bei 0.2L ist schon Aufrauhung erkennbar.

Um die Skala der Bedeckung in Bezug auf die Dosis zu eichen wurde die Dosierung mit LEED ermittelt, wobei sich die Zuordnung ergab: 0.2L) noch keine Intensität an den halbzahligen Positionen, 0.3L) die halbzahligen Reflexe sind schon zu erkennen, 0.4L) nahezu maximale Intensität der halbzahligen Reflexe. Der deutlichste Übergang findet zwischen 0.2L und 0.4L statt. Die Aufrauhung ist folglich der Rekonstruktion $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ zuzuordnen. Das schließt schon ein, daß bei dieser Temperatur O_{ad} so mobil ist, daß die Abschattung keine Rolle spielt, vgl. 3.3. Die ersten Anzeichen der Aufrauhung bei 0.2L könnten auch die niederbedeckte 3×1 -Phase darstellen.

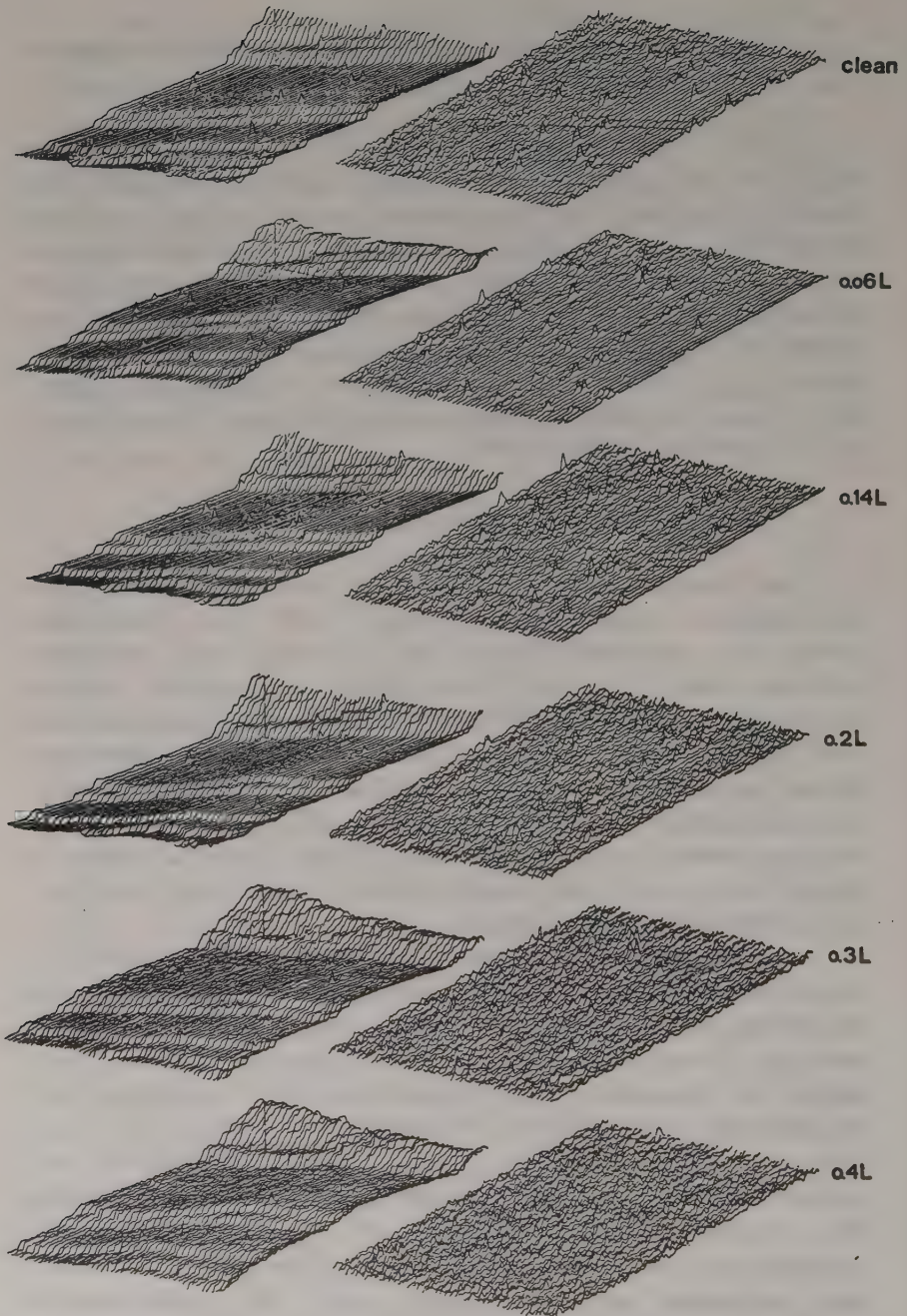


Abb.4-13 - Dosis 0 bis 0.4L , Übergang unrek.(1x1) → 2x1

Die Topographien der nächst höheren Dosierungen, 0.6L - 1.4L, unterscheiden sich qualitativ nicht von der Abbildung der 2x1 bei 0.4L. Die Aufrauung bei den Dosierungen, die durch den LEED-Vorversuch dem Übergang 2x1 $\rightarrow$ 3x1 zugeordnet werden können, nimmt aber wieder ab - man vergleiche die Zustände 0.6L und 2.1L. Die Rauigkeit der 2x1 kann ungefähr durch $\langle \Delta z \rangle \approx 0.3 \text{ \AA}$ beschrieben werden, die der 3x1 durch $\langle \Delta z \rangle \leq 0.2 \text{ \AA}$.

Die Spektroskopie folgt dem Trend: Aufrauung(2x1) $\rightarrow$ Glätten(3x1). Außerdem ist in den letzten beiden STS-Bildern als Vorzugsrichtung die [001]-Achse festzustellen, die Richtung der Reihen in den Abb 4-2 bis 4-4.

Die kleinen Vertiefungen in der Topographie '1.4L' könnten mit der bei 420K beobachteter Löcherbildung zusammenhängen (4.3.2.), außerdem bilden sich Kerben von einigen $(10 \text{ \AA})^2$ an den Stufen (2.1L,+). Die Löcher sind jedoch bei 2.1L wieder verschwunden.

Der 'Berg' im letzten Topographiebild der Serie zeigt den in 3.3. angesprochenen Lithographie-Effekt: die Oberfläche wird im θ -Bereich beginnender NiO-Keimbildung instabil gegenüber dem Tunnelkontakt. Dies bedeutet, daß es offenbar nicht möglich ist, die Ni/O_{ad}-Reaktion bei einem Potential $V_t = 4 \text{ V}$ bis hinein in den Oxidationsbereich zu untersuchen.

Die Aufrauung bildet auch dynamische Prozesse während der Adsorption ab: Umordnungsvorgänge während des Domänenwachstums und die damit verbundene Oberflächendiffusion. Die Stufen- und Terrassenstruktur ändert sich jedoch im großen nicht. In der Folge 4-13 bleibt die Lage der Stufen und damit die Größe der Terrassen fast unverändert. Dies erlaubt aus anderer Sicht als von der lokalen Abbildung her eine Folgerung bezüglich der lokalen Struktur der 2x1- und 3x1-Phasen: es ist sehr unwahrscheinlich, daß das Missing-Row-Modell zutrifft. Nach diesem Modell müßten sich Missing-Row- und Added-Row-Domänen ($\approx$ Missing Row der nächsten Schicht) verteilen, also neue Terrassen entstehen.

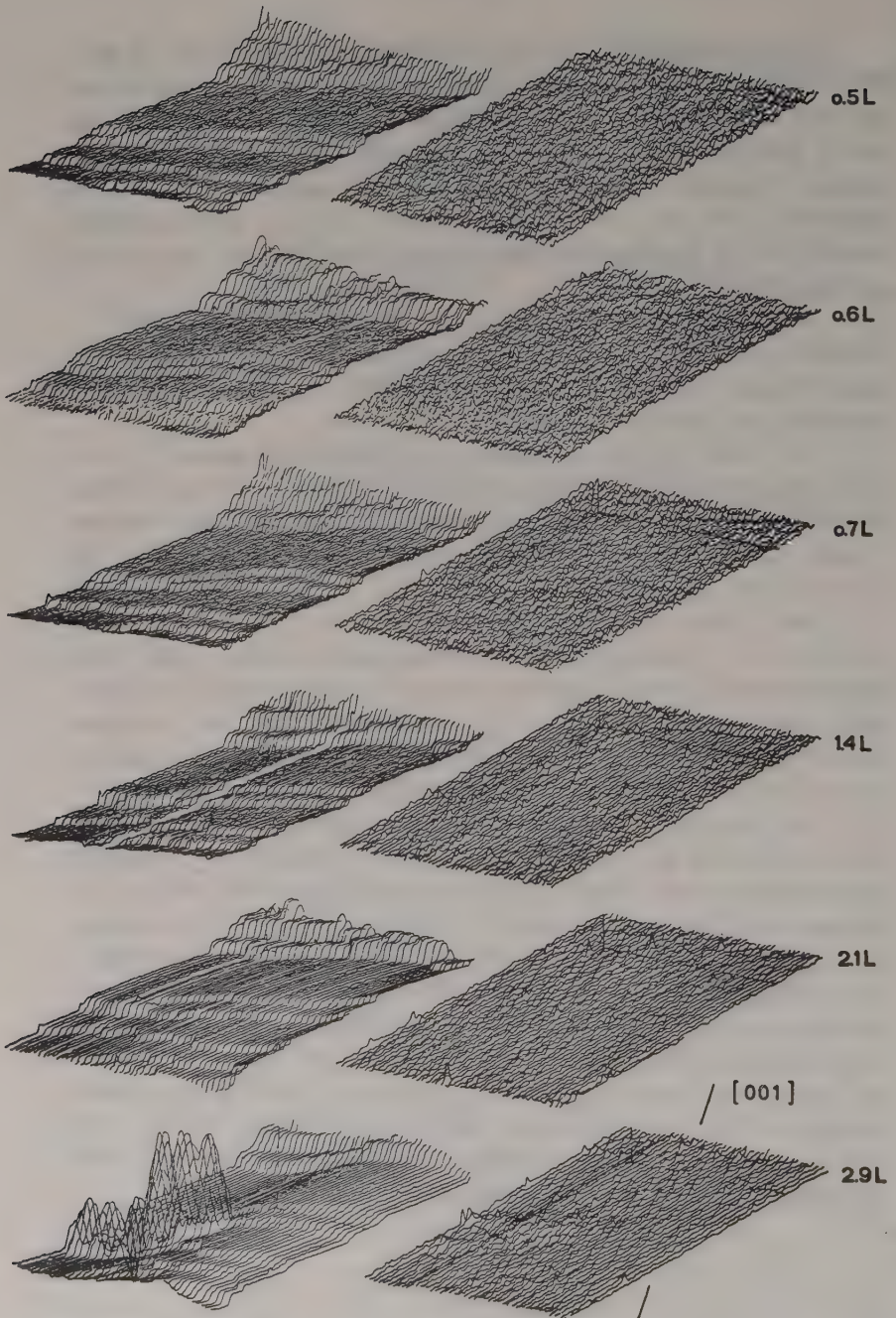


Abb. 4-13 - Dosis 0.5L bis 2.9L, Übergang $2 \times 1 \rightarrow 2 \times 1/3 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$

Die Domänenstruktur der chemisorbierten Phasen wirkt ungeordnet und auf der Rasterskala von ca. $10\text{\AA}$ räumlich homogen. Bei einem heterogenen Strukturübergang würde aber räumliche Homogenität bedeuten, daß die Grenzflächenenergie $1 \times 1/2 \times 1$ verschwände /38/, was sicher nicht der Fall ist. Auch läßt sich die Kinetik der Rekonstruktion an ein Wachstumsgesetz vom Avrami-Typ /103/ anpassen /21,22/. Die Domänenstrukturen von Abschnitt 4.2. - sie wurden sogar bei niedriger Temperatur präpariert - zeigen, daß typische Domänen Durchmesser einige $10\text{\AA}$ betragen. Auch aus der Breite der LEED-Reflexe ist abzuschätzen, daß durchschnittliche Domänen nicht wesentlich kleiner sind /8/. (Bei der STM-Abbildung von Baro et al. sind die 2×1 -Domänen etwas kleiner.)

In den Bildern der Abb.4-13 sind Domänengrößen nicht wirklich zu identifizieren - d.h. zwischen Strukturen aufeinanderfolgender Bilder ist häufig keine deutliche Zuordnung möglich. Dies liegt aber nicht daran, daß Domänen kleiner als die Rasterweite Δx sind (vgl.2.2) und deshalb unscharf wiedergegeben werden, sondern daran, daß auch dynamische Prozesse abgebildet werden.

Wenn die Adsorption nicht kontinuierlich, sondern stufenweise erfolgt, dann wird dagegen nur die jeweilige Gleichgewicht-Domänenstruktur abgebildet, da unterkritische Keime bei Beginn des Scans längst zerfallen sind. Ein solches Experiment wurde durchgeführt; allerdings sind die Daten leider technisch schlecht (Störung des Stromsignals), Abb.4-13a. Hier ist ein Inselwachstum mit erwartungsgemäßen Domänengrößen (20-50Å) erkennbar.

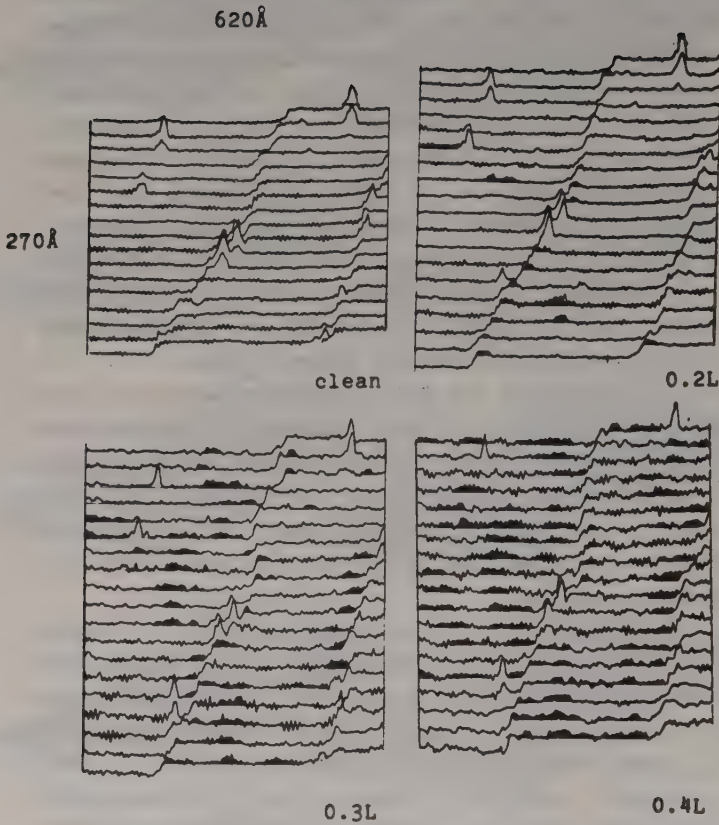


Abb.4-13a

Inselwachstum beim Übergang in die rekonstruierte 2×1 -Phase. Auf den durch Monostufen getrennten Terrassen breiten sich Strukturen mit $\langle z \rangle = 0.3\text{\AA}$ aus. Die Adsorption erfolgte stufenweise, so daß in diesem Fall - anders als in Abb.4-13 - nicht auch dynamische Prozesse abgebildet werden.

Die Kinetik des Übergangs zwischen den rekonstruierten Phasen 2×1 und 3×1 (Bilder '0.5L' bis '2.9L' von Abb.(4-13) ist bisher nicht quantitativ untersucht worden /20/. Die Bildfolge vermittelt noch mehr als im Fall $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ den Eindruck räumlicher Homogenität.

Es könnte sich tatsächlich um einen annähernd homogenen Strukturübergang handeln in dem Sinn, daß die $2 \times 1 / 3 \times 1$ -Grenzflächenenergie sehr klein ist. Dies ist erstens plausibel, wenn die Modelle Abb.4-1e und 4-1f zutreffen: die Grenzflächenenergie in $[1\bar{1}0]$ -Richtung sollte für $2 \times 1 \leftrightarrow 3 \times 1$ kleiner sein als für $1 \times 1 \leftrightarrow 2 \times 1$. Zweitens zeigt die Abb.4-4, daß in der 3×1 -Phase auch 2×1 -Domänen von nur einer Einheitszelle in $[1\bar{1}0]$ -Richtung existieren. Diese müssen zwar auch bei einem stärker grenzflächenabhängigen Inselwachstum als Antiphasendomänen vorhanden sein (bei sehr hoher Wechselwirkung zwischen Domänen kann es sein daß nur eine Domäne pro Terrasse existiert, vgl.5.1.), aber aus der Existenz der $3/2/4/3$ -Kombination (Abb.4-4) folgt die Stabilität kleiner 2×1 -Bereiche in 3×1 -Umgebung. Deshalb könnte auch die umgekehrte Situation - Bildung der 3×1 mit hoher Keimdichte aus der 2×1 , d.h. geringe Grenzflächenenergie-möglich sein. Einzelne 2×1 -Einheitszellen auf der unrekonstruierten Oberfläche treten dagegen nie auf (vgl./31/).

Die Domänenstruktur des Endzustands der Abb.4-13 (2.1L, 2.9L) läßt sich aus der Topographie schon wegen der geringen Δz -Korrugation der 3×1 nicht ablesen, aber in der Spektroskopie ist die Fläche deutlicher strukturiert als z.B. im Zustand '0.7L'. Typische Abstände einer Domänenstruktur in der Größenordnung 5-10 Einheitszellen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit der $[001]$ -Achse als Vorzugsrichtung sind zu erkennen, Abb.4-14. Ein Beugungsbild vom Zustand '2.9L' ergab die 3×1 -Phase.

2.1 L

2.9 L

 $[001]$

1800 Å

1000 Å

Abb. 4-14

Die letzten beiden STS-Bilder von Abb. 4-13. Hervorgehoben sind Strukturen mit einer Vorzugsrichtung parallel $[001]$.

4.3.2. Der Übergang $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1/3 \times 1 \rightarrow 9 \times 4$ bei 420K

Der Übergang von der Chemisorption zur Oxidation wurde auf gleiche Weise untersucht wie die Chemisorption im zweiten Experiment des letzten Abschnitts. Diesmal wurde die Folge aber mit $V_t = 50\text{mV}$ aufgenommen, um Lithographie zu vermeiden.

Das Experiment geht wieder von einer sauberen, nach 3.2.1. präparierten Oberfläche aus. In einer ersten Stufe, bis zu einer Dosis von 0.8L, werden kontinuierlich ca. 0.2L O_2 pro Bild angeboten, Abb.4-15a,b. Eine Aufrauung wie in der Folge 4-13 ist nicht zu erkennen. Möglicherweise wird hier die 2×1 - und 3×1 -Rauhigkeit nicht aufgelöst, denn die Auflösung ist schlechter als bei der 470K-Adsorption des letzten Abschnitts. Zusätzlich könnte die Rauhigkeit von der Tunnelspannung abhängen; dies wurde aber nicht überprüft. Eine andere Möglichkeit ist, daß die Testfläche bei diesem Experiment zu stark abgeschattet wurde, vgl. 3.3, 4.3.3. Die Alternative ist hier nicht zu entscheiden. Mit diesem Experiment werden die chemisorbierten Phasen also praktisch nicht abgebildet, sondern die Strukturveränderungen, die nach Sättigung der Chemisorption ablaufen.

In der zweiten Stufe, ausgehend von der Dosis 0.8L (Abb.4-15c), ist die Dosierung 1.8L pro Bild. Abb.4-16 zeigt die Zustände bis 5.3L. Am Ende des Experiments zeigt das Beugungsbild die 9×4 Überstruktur (Dosis 7.5L). Der Endzustand der Abb.4-16 ist ein terrassendurchsetztes "Gelände"; der "Abhang" vorne ist durch thermische Drift ins Bild gewandert. Der Übergang zu dieser Oberfläche deutet sich schon bei einer Dosis von $\sim 1\text{L}$ an, Abb.4-15c: in der Oberfläche bilden sich Löcher von der Tiefe einer Monoschicht.

Ein solcher Effekt überrascht zunächst: die chemisorbierten Phasen wurden in der Topographie durch positives Δz abgebildet. Die Abtastung der 9×4 -Struktur ergab positive und negative Δz -Auslenkungen. Löcher in der ersten Atomlage bedeuten ein konstantes $\Delta z = -d_{110} = -1.25\text{\AA}$.

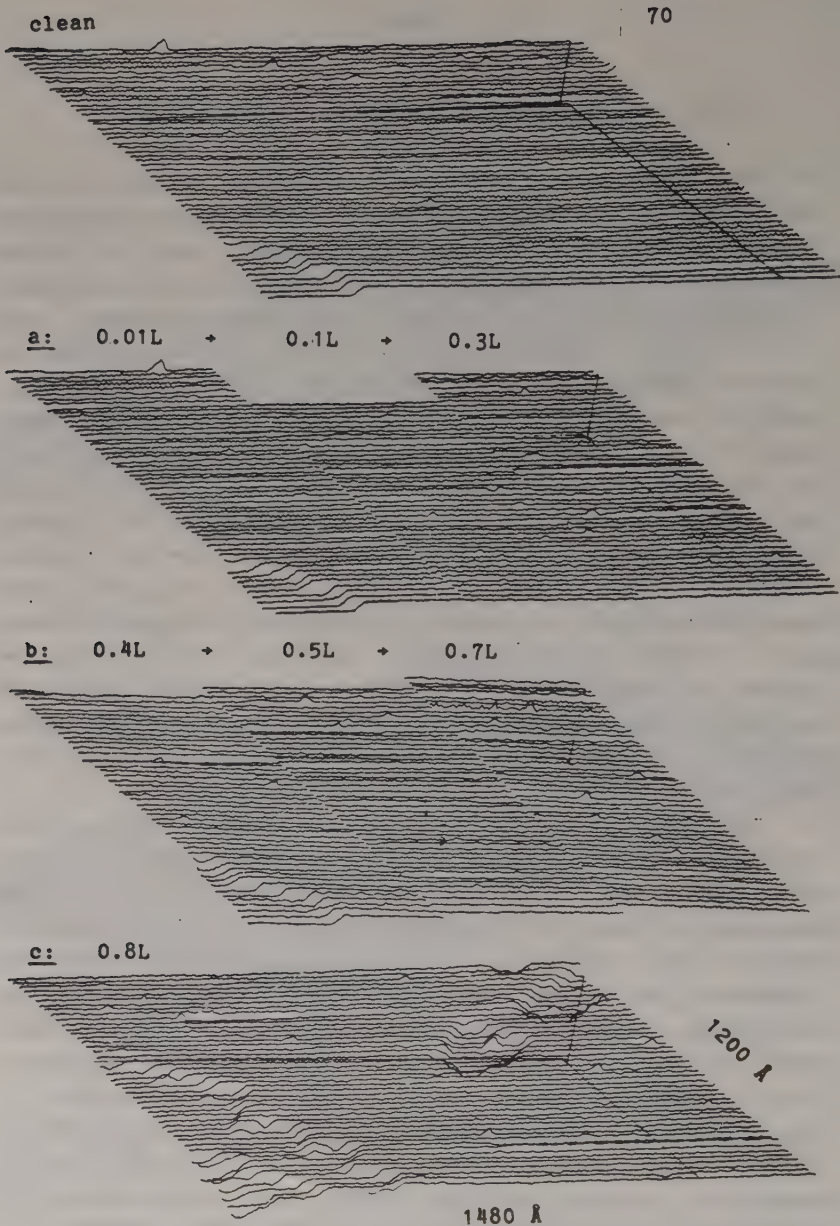
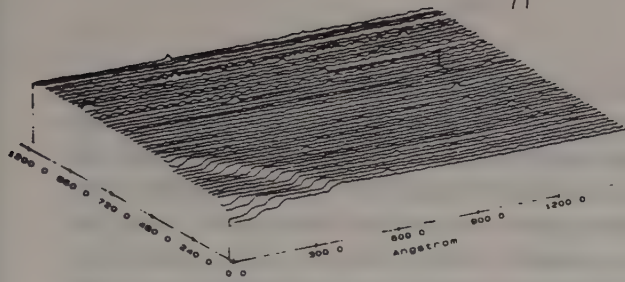
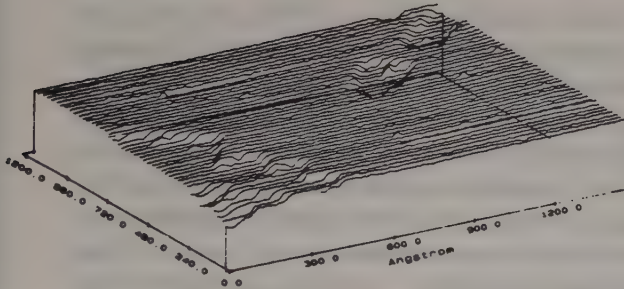


Abb.4-15

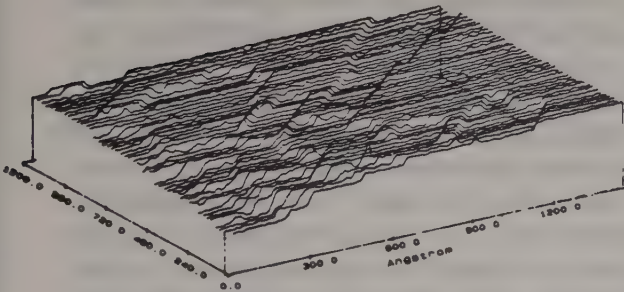
Adsorption von Sauerstoff bei 420K. Bei 0.8L bilden sich Löcher in der ersten Atomlage (c). Bei niedrigerer Dosis sind bei dieser Auflösung kaum strukturelle Änderungen festzustellen; deshalb sind in a und b jeweils drei Zustände der Oberfläche gezeigt.



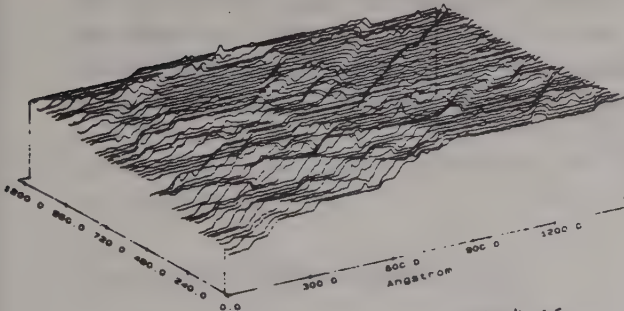
< 0.8 L



0.8 L > 1.7 L



2.6 L > 3.5 L



4.4 L > 5.3 L



[001]

Abb.4-16

Das Inselwachstum der Löcher. Die Inseln sind rechts hervorgehoben.

Die Genauigkeit in z ist im wesentlichen durch Störsignale auf dem Tunnelstrom begrenzt und beträgt etwa $0.05\text{\AA}$. Der Spitzenradius ist bei diesem Experiment relativ groß und führt zu einer lateralen Mittelung über $\sim 20\text{\AA}$. Typische Terrassenbreiten und insbesondere die Weite der beiden Löcher in Abb.4-15c sind jedoch größer, so daß deren Tiefe experimentell innerhalb $0.05\text{\AA}$ mit der Höhe von Monostufen übereinstimmt. Die Topographie der 9×4 , Abb.4-7, ist ein Ausschnitt aus einem ähnlich terrassierten Gebiet.

Bildung und Wachstum der Löcher zeigt die Abb.4-16. Das Testgebiet bei den aufbereiteten Bildern rechts kleiner als in Abb.4-15, weil die thermische Drift eliminiert wurde: jedes Bild der Folge zeigt denselben Ausschnitt der Oberfläche. Dadurch konnte sichergestellt werden, daß es sich bei den Strukturveränderungen tatsächlich um einen - zumindest so abgebildeten - Schwund von Oberflächenmaterial handelt und nicht auch um teilweisen Austausch. In den unteren beiden Bildern sind die Hauptachsen der Oberfläche als Vorzugsrichtungen zu erkennen - am deutlichsten die $[001]$ -Achse, die auch auf dem letzten STS-Bild der Abb.4-13 als Vorzugsrichtung der 3×1 -Domänenstruktur zu erkennen war.

Die Natur der Löcher wurde nicht durch hochaufgelöste topographische und spektroskopische Messungen geklärt. Sie entstehen im θ -Bereich der 3×1 -Phase. Beim letzten Bild von 4-16 hat sich die 9×4 -Phase gebildet; das LEED-Beugungsmuster bei etwas höherer Dosis - enthält keine 3×1 -Reflexe mehr. Zwei wichtige Fragen können im Rahmen dieser Arbeit nicht direkt beantwortet, aber immerhin aufgrund einiger Indizien diskutiert werden. Erstens: wie sehen die Löcher und ihre Umgebung lokal aus - Verteilung $3\times 1/9\times 4$? Zweitens: mit welchem Strukturübergang ist die Löcherbildung korreliert. Die Ergebnisse aus mehreren Experimenten ergeben folgendes Bild:

1) Es ist nicht auszuschließen, aber unwahrscheinlich, daß es sich um einen elektronischen, also einen Zustandsdichte-Effekt handelt. Die 9×4 -Phase enthält Strukturelemente, die eine negative Δz -Auslenkung verursachen. Eine Phase, die konstant durch $\Delta z = -d_{110}$ abgebildet wird, wäre eine für das STM 'durchsichtige' Monolage. Es fragt sich aber, welche Phase dies sein sollte, denn für NiO (d.h. das 'Oxid bei höherer Bedeckung als die 9×4) kommen die Löcher bereits bei zu niedriger Dosis.

Zwei Beobachtungen sprechen dafür, daß die oberste Ni-Monolage teilweise abgetragen wird und die Löcher nicht 'elektronisch' sind. Erstens wird $\Delta z = -d_{110} \pm 0.05 \text{ \AA}$ exakt eingehalten. Wenn man den zeitlichen Verlauf nicht anhand der Folge 4-15 erkennen könnte, dann wären Stufen, die durch Löcherwachstum entstanden sind, zumindest bei dieser Auflösung nicht von Stufen der adsorbatfreien Oberfläche zu unterscheiden. Zweitens findet Ni-Oberflächendiffusion tatsächlich statt (4.2.3.) und es kommt auch vor, daß eine zweite Lage abgetragen wird.

2) Das Löcherwachstum gehört wahrscheinlich zur Entstehung von 9×4 -Bereichen. Die Serie der Abb. 4-13 geht über den gesamten Bereich der Chemisorption, und dort wird das Phänomen nicht beobachtet. Bei 420K setzt die 9×4 -Keimbildung schon vor Vervollständigung der Chemisorption ein /20/ und ist daher bei einer Dosis von ca. 1 L durchaus möglich.

3) Die Löcherbildung kann mit der 9×4 -Keimbildung verknüpft sein, aber daraus folgt nicht, daß mit den Löchern vergleichbar große 9×4 -Bereiche entstehen. Eine SIMS-Untersuchung der Kinetik bei 300K /106/ ergab einen starken Anstieg der Ni^+ - und Ni_2^+ -Ausbeute im θ -Bereich der Chemisorption. Mit zunehmender Dosis verändert sich Ni^+ nicht mehr wesentlich, während Ni_2^+ mit Sättigung der Chemisorption wieder abnimmt und sich dann für $\theta > \theta(9 \times 4)$ auch nicht mehr verändert. Das Lochwachstum verläuft also parallel zur Ni_2^+ -Ausbeute der Sekundärionen.

* Sekundärionen-Massenspektroskopie

Was ist die Triebkraft für die Materialablösung? Hier kommt nur die Wirkung des adsorbierten Sauerstoffs in Frage, denn ein Einfluß des Tunnelkontaktes ist bei $V_t = 50\text{mV}$ und $I_t = 1\text{nA}$ so gut wie auszuschließen. Die Löcherbildung sollte aber zusammenhängen mit dem Lithographie-Ereignis der Abb.4-13: dort zeigt die Topographie direkt die Sättigung der Chemisorption und Oxid-Keimbildung ist bei der Dosis 2.9L bei 470K zu erwarten /20/. Die Lithographie wird offensichtlich von der hohen Tunnelspannung (4V) verursacht. Es könnte also sein, daß eine Feldwirkung ebenso wie die Löcherbildung durch die Keimbildung 'eingeschaltet' wird und daß der drastischere Lithographie-Effekt die Löcherbildung vorwegnimmt.

4.3.3. Die O_{ad} -induzierte Rekonstruktion bei 340K

Die Reaktion der Ni(110)-Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff ist bei $T = 300K$ nicht allein durch die Dosis definiert, sondern zusätzlich zeitabhängig: im θ -Bereich der Chemisorption erfolgt der Übergang in die thermodynamisch stabile 2×1 -Phase auf der Zeitskala des STM-Experiments nicht instantan [21,24]. Außerdem findet NiO-Keimbildung bereits im Bereich $\theta < \theta(3 \times 1)$, also schon vor der vollständigen Chemisorption, statt [20,29]. Für das STM-Experiment kommt noch hinzu, daß wegen der geringeren Diffusionsrate die Abschattung durch die Spitze eine Rolle spielt.

Im Experiment der Abb.4-17 wurde Sauerstoff nicht kontinuierlich, sondern in Stufen während der Abtastung adsorbiert, analog zum Experiment der Abb.4-13a bei 470K. Die unteren beiden Bilder zeigen den Übergang $0.4L \rightarrow 1.1L$ (Stufe 2). Zu erkennen ist das aus dem letzten Abschnitt bekannte Löcherwachstum. Im Unterschied zur Adsorption bei 420K findet es bei einer niedrigeren Dosis statt. Der θ -Sprung $clean \rightarrow 0.4L$ (Stufe 1) zeigt ebenso wenig wie bei 420K eine Änderung, die der Rekonstruktion $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ zuzuordnen wäre, allerdings ist auch hier die Auflösung schlechter als in Abb.4-13. Es deuten sich dagegen die Löcher, die bei 420K erst bei ca. $1L$ aufgetreten waren, schon bei $0.4L$ durch kleine Vertiefungen an. Sie dürften wie in Abb.4-15c eine Monolage tief sein, sind aber kleiner und werden deshalb durch eine relativ grobe Spitze ausgeschmiert.

Die beiden $0.4L$ -Bilder, die den Zustand der Oberfläche nach Stufe 1 und vor Stufe 2 darstellen, stammen nicht vom selben Flächenstück, aber die Dosierung ist für beide Topographien dieselbe. Das Bild der Stufe 2 wurde ca. 4min später aufgenommen, und die beiden Bilder sind daher durch thermische Drift um ca. 2 Bilddurchmesser gegeneinander verschoben. Der Übergang $0.4L(\text{Stufe 1}) \rightarrow 0.4L(\text{Stufe 2})$ zeigt einen reinen Zeiteffekt. Dabei wurde sichergestellt, daß es sich bei den beiden Flächen um typische Vertreter eines Zustands handelt: der erste Zustand geht evident aus der Ausgangsfläche hervor (Bildung kleiner Löcher durch O_2 -Adsorption).

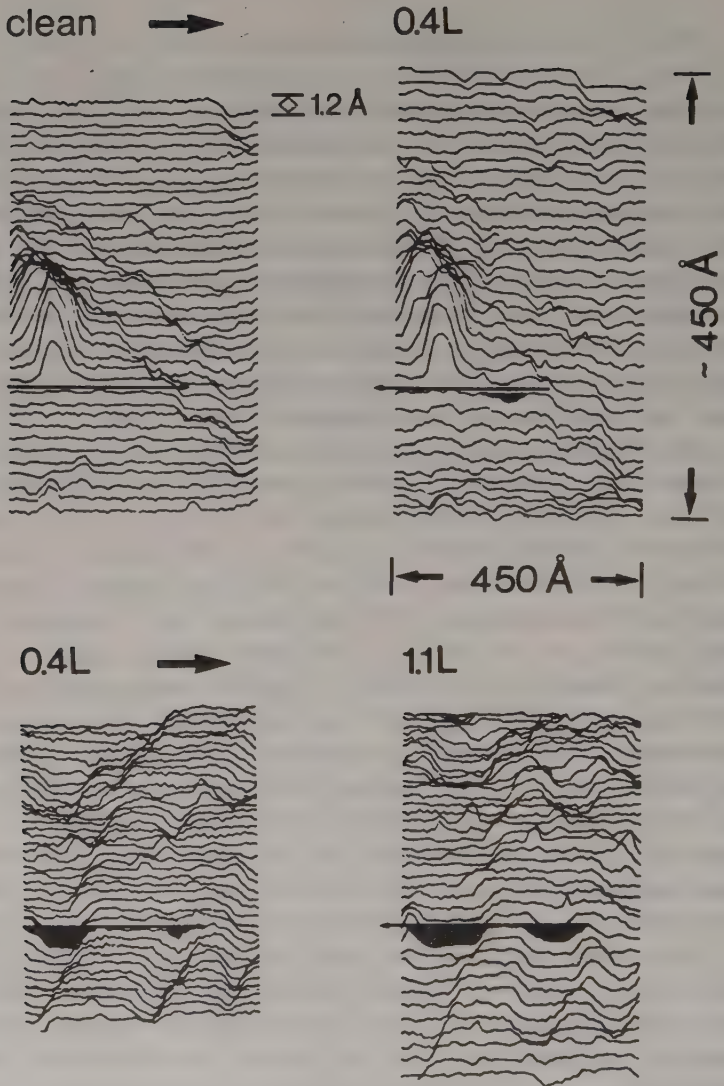


Abb. 4-17

Die Wirkung der Sauerstoff-Adsorption bei 340K: die Oxid-Keimbildung setzt schon bei einer niedrigeren Dosis ein als für $T > 420\text{K}$

Der Endzustand geht, wie aus dem letzten Abschnitt bekannt, aus dem zweiten hervor (Löcherwachstum bei höherer Dosis) und stellt, wie durch mehrere nachfolgende Topographien festgestellt wurde, den typischen Zustand der Oberfläche bei dieser Dosis dar.

Der Zustand 1.1L ist vergleichbar mit dem Zustand gleicher Dosis bei 420K (Abb.4-15c). Die typischen Durchmesser der Löcher sind aber kleiner und ihre Dichte ist höher. Das gesamte Geschehen, das Abb.4-17 zeigt, läßt sich folgendermaßen beschreiben:

- 1) clean $\rightarrow$ 0.4L: θ -Sprung in den Bereich der Rekonstruktion: Löcherbildung deutet sich an.
- 2) ($\Delta t = 4\text{min}$): Wachstum der Löcher bei konstantem θ , das nach $t < 4\text{min}$ sättigt.
- 3) 0.4L $\rightarrow$ 1.1L: Wachstum der Löcher durch weitere O_2 -Dosierung.

Der Zeiteffekt (2) gibt nicht den zeitlichen Verlauf der Rekonstruktion oder der Oxidation bei tieferen Temperaturen wieder. Die Zeitkonstante für die Rekonstruktion haben die Temperatursprung-Experimente von Wintterlin et al. /21/ ergeben. Der Temperatursprung 90K $\rightarrow$ 340K bei Vorbelegung von 0.65L hat im wesentlichen denselben Effekt wie die Dosiserhöhung 'clean $\rightarrow$ 0.4L' bei 340K: die Rekonstruktion startet und strebt mit einer von der Temperatur abhängigen Zeitkonstante ins Gleichgewicht. Die Untersuchung ergab für 340K eine Zeitkonstante von ca. 10s. Die Rekonstruktion läuft also zu schnell ab, als daß sie für den Zeiteffekt verantwortlich sein könnte, denn während der Aufnahme der Topographie (0.4L, Stufe 1) vergrößern sich die Löcher nicht. Dasselbe gilt für die Oxidation, die auch thermisch aktiviert ist mit vergleichbarer Aktivierungsenergie /37/. Der Zeiteffekt sollte deshalb zusammenhängen mit der Diffusion von adsorbiertem Sauerstoff in die abgeschattete Testfläche. Mit $D \approx 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ergibt sich nach Gl.3-11 ein effektiver Abschattungsradius von einigen 100Å.

4.4. Zusammenfassung

Die mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckten, rekonstruierten Oberflächen $\text{Ni}(110)/\text{O}-2\times 1$ und $\text{Ni}(110)/\text{O}-3\times 1(0-1/3)$ wurden lokal aufgelöst abgebildet. Beide werden durch die STM-Abtastung als regelmäßig korrigierte Flächen dargestellt, mit den Perioden $5.0\text{\AA}$ und $7.5\text{\AA}$. Die gemessene maximale Auslenkung beträgt ca. $0.5\text{\AA}$ für die 2×1 - und ca. $0.2\text{\AA}$ für die 3×1 -Struktur. Die Beziehung zwischen einer strukturellen Welligkeit - z.B. definiert durch den Δz -Lageunterschied der Ni-Atome, Abb.4-1 - und der Welligkeit der Fläche konstanten Tunnelstroms $z_{I,v}$ hängt von Größen ab, die nicht unabhängig gemessen werden und daher nur schätzungsweise bekannt sind. Diese sind:

- die Parameter der Spitze R und d, d.h. im wesentlichen $(R+d)$, vgl.3.1.
- die Strukturparameter: eine Struktur kleinerer Periode wird stärker abgeglättet
- der Beitrag der Sauerstoffatome zum Tunnelstrom.

Folgende Aussagen über die Strukturen sind im Rahmen der Abschätzungen am besten mit den STM-Ergebnissen verträglich:

1. Die 2×1 -Struktur wird nicht durch das Sägezahn-Modell erklärt. Bei einer relativ starken Welligkeit von $0.5\text{\AA}$ sollte sich auch die Asymmetrie zeigen.
2. Gegen das Missing-Row-Modell spricht, daß bei der Sauerstoffadsorption während der Abtastung kein Massentransport festgestellt wurde, der sich z.B. in der Bewegung von Stufen zeigen müßte.
3. Die Topographien können durch die displaziven Modelle für die 2×1 - und die 3×1 -Struktur nach Abb.4-1 e u.f erklärt werden. Diese Zuordnung setzt voraus, daß der Beitrag der O-Atome zum Tunnelstrom sich für die beiden Strukturen nicht wesentlich unterscheidet. Dies wird durch die für 2×1 und 3×1 vergleichbare lokale Variation der Barrierenhöhe unterstützt. Theoretische Ergebnisse /52,104/ sprechen dafür, daß die O-Atome nur einen kleinen Beitrag zum Tunnelstrom und damit zur Strukturabbildung liefern.
4. Die lokale Struktur des 9×4 -Pseudooxids kann nicht quantitativ diskutiert werden, da bisher kaum strukturelle Ergeb-

nisse anderer Methoden vorliegen. Die $z_{I,V}$ -Fläche einer Domäne liefert jedoch zumindest qualitativ den Nachweis, daß sich diese Oberflächenphase in ihrer Natur von den Phasen der Chemisorption unterscheidet: die Vertiefungen kommen nicht allein durch räumliche Struktur zustande. Eine entsprechend stark korrigierte Struktur wäre nicht nur schwer vorstellbar; die orts aufgelöste Spektroskopie weist auch an den Orten der Vertiefungen Minima der Leitfähigkeit des Tunnelkontaktes nach.

Folgen von Topographien bilden den Prozeß der Rekonstruktion mit zunehmender Bedeckung ab. Dabei macht es einen Unterschied, ob Sauerstoff während der Abtastung kontinuierlich (Abb.4-13) oder in Stufen (Abb.4-13a) adsorbiert. Inselwachstum ist beim Übergang $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ festzustellen, wenn die Adsorption in Stufen erfolgt. Bei kontinuierlicher Adsorption erscheint der Übergang nahezu räumlich homogen, was dadurch zu erklären ist, daß auch dynamische Prozesse bei der Bildung der Domänenstruktur mit abgebildet werden. Analog zur unterschiedlichen Welligkeit bei der lokal aufgelösten Abbildung wird auch bei kontinuierlicher Strukturveränderung der Übergang $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 1$ als Aufrauung und der Übergang $2 \times 1 \rightarrow 3 \times 1$ als Glättung aufgezeichnet.

Bei einer Dosis von ca. 1 L O_2 und für $T \leq 420 \text{ K}$ bilden sich Löcher in der ersten Ni-Atomlage, die sich mit zunehmender Dosis ausbreiten. Ihre Entstehung dürfte mit der Keimbildung des 9×4 -Oxids zusammenhängen. Ein Hinweis darauf ist, daß sie bei niedriger Temperatur schon bei kleinerer O_2 -Dosis entstehen. Allerdings ist gerade wegen der relativ niedrigen O_2 -Dosis sicher, daß die Löcher nicht eine Oxidphase strukturell abbilden (hoch aufgelöste Messungen wurden nicht durchgeführt).

Ungeordnete adsorbierte Strukturen breiten sich bei einer Dosis von einigen LO_2 in einem Inselwachstum aus. Sie werden einer Oxid-Spezies zugeordnet. Der hohe inkohärente Anteil im 9×4 -Beugungsbild spricht durchaus für die Existenz einer solchen NiO -Phase.

5. Strukturübergänge der Platin(100)-Oberfläche

5.1. Zur Struktur der hexagonal rekonstruierten Pt(100)-Oberfläche

Die sogenannte hexagonale Phase der Pt(100)-Oberfläche ist prinzipiell erklärbar durch eine hexagonal dichtgepackte Atomlage, die der tetragonalen zweiten Atomlage des Kristalls angepaßt ist /76-78/. Dies ergibt eine Struktur mit einer rhombischen Einheitszelle, die durch die Matrix $M = \begin{pmatrix} 12 & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$ definiert ist /124/. Mit dieser Notation /8/ sind die Einheitsvektoren der Struktur: $M \cdot (1,0)$ und $M \cdot (0,1)$, wobei $(1,0) // (011)$ und $(0,1) // (0\bar{1}1)$ gilt und $a = a_0(\text{Pt})/\sqrt{2} = 2.8\text{\AA}$ ist /92/. Da die unrekonstruierte Oberfläche zwei Spiegelebenen hat, sind für die Einheitszelle vier Orientierungen möglich, z.B. $(12, \pm 1)$, $(\pm 1, 12)$ für den längeren Einheitsvektor.

Die $\begin{pmatrix} 12 & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$ -Struktur soll im folgenden mit 'hex.' abgekürzt werden. Sie wird auch oft als 'rotiert hexagonal' bezeichnet im Unterschied zur ebenfalls quasi-hexagonalen 5×25 -Struktur /77/. Die 'hex.'-Phase wird durch Tempern auf 1100K präpariert /78/. Bereits bei 420K bildet sich die 5×25 -Phase /77,79/, die metastabil ist und bei höherer Temperatur irreversibel in die $\begin{pmatrix} 12 & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$ -Phase übergeht /78,124/.

Eine dynamische LEED-Analyse der Struktur wurde bisher nicht durchgeführt. Das von Moritz /77/ vorgeschlagene Modell basiert auf einer kinematischen Auswertung des Beugungsmusters. Die Struktur ist vergleichbar mit der 1×5 -Struktur der Iridium (100)-Oberfläche, die dynamisch gerechnet wurde /77/, Abb.5-1. Die 1×5 -Phase hat in $[011]$ -Richtung die Translationssymmetrie des Grundgitters, parallel $[0\bar{1}1]$ sind 6 Atome der ersten Lage auf 5 Einheitszellen des Grundgitters untergebracht. Die erste Lage ist also in einer Richtung komprimiert, was auch durch eine Welligkeit mit einer maximalen Auslenkung $\Delta z = 0.5 \text{ \AA}$ zum Ausdruck kommt.

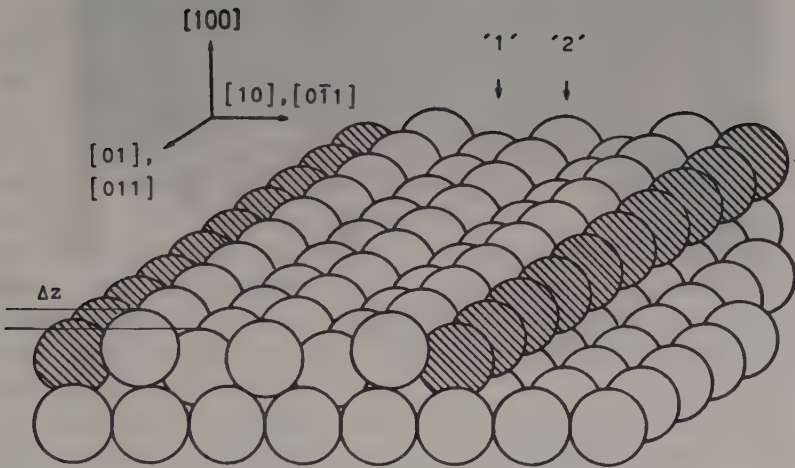


Abb.5-1

Modell der rekonstruierten Ir(100)-1x5 Struktur, aus /77/

Die STM-Topographie der Pt(100)-'hex'-Phase sieht ähnlich aus, Abb.5-2. In Richtung der fünffachen Periodizität ist die Welligkeit mit dem Ir-Modell vergleichbar, in der dazu senkrechten Richtung ist eine geringe Welligkeit gerade erkennbar. Die Rillen, die in beiden Domänen die fünffache Periodizität wiedergeben, entstehen durch Linien-Scans ungefähr senkrecht zur Stufe und zu den Rillen der unteren Domäne. Die Rillen der oberen Domäne entstehen daher durch gegeneinander versetzte Scan-Linien der größeren Periodizität $5a/\cos \alpha$, wobei α angenähert der Winkel zwischen der Richtung der Periodizität und der Scan-Linie ist.

Gebiete der 'hex'-rekonstruierten Pt(100)-Oberfläche wurden mehrfach topographiert, um die Verteilung von Domänenorientierungen und den Einfluß von Stufen, die eine Domäne begrenzen, auf die Orientierung zu untersuchen /14 /.

Das erste Ergebnis ist, daß 'hex'-Domänen unterschiedlicher Orientierung oder Phase nicht auf derselben Terasse koexistieren.

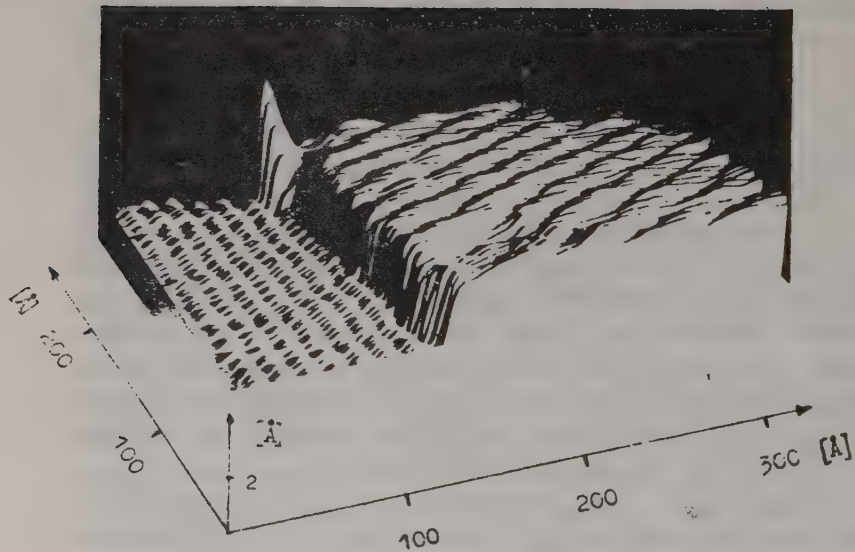
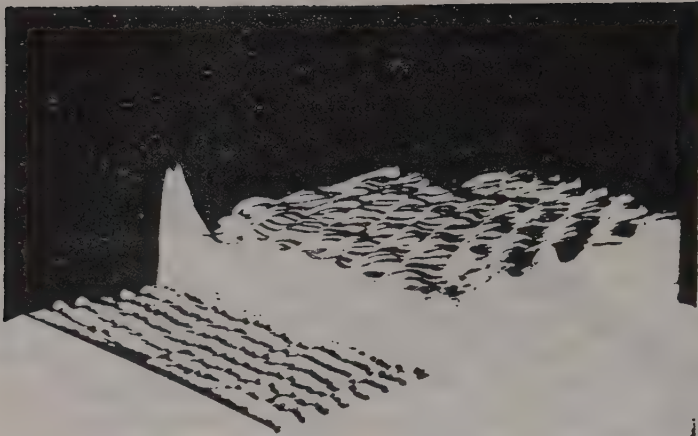


Abb.5-2

3D-Topographie, die aus dem Raster einer 'hex.'-rekonstruierten Pt(100)-Oberfläche angefertigt wurde. Die äquidistanten Rillen zeigen die $\langle 1,12 \rangle$ -Achsenrichtungen der Domänen. Die schwache Welligkeit der 12-er Periode parallel zu den Rillen ist auf der oberen Terrasse ange deutet zu erkennen.

Das bedeutet: beim Tempern von 420K auf 1100K geht nicht nur die metastabile 5x25-Phase in die 'hex.'-Phase über, sondern von mehreren 'hex.'-Domänen, die auf einer Terrasse entstehen, bleibt nur eine übrig. Die Aktivierungsenergie für das Verdrängen einer energetisch ungünstigen 'hex.'-Domänengrenze aus einer Terrasse ist folglich ungefähr so groß wie die Aktivierungsenergie für die Bildung von 'hex.'-Domänen aus der 5x25-Domänenstruktur. Allerdings können Verunreinigungen, z.B. Kohlenstoff, Domänengrenzen stabilisieren. Das ist aber zu erwarten, denn adsorbierter Kohlenstoff verhindert bei höherer Bedeckung auch die Rekonstruktion an sich, vgl. 5.4.

Zweitens ist festzustellen, daß die Orientierung einer Stufe, die eine Terrasse begrenzt, nur geringen Einfluß auf die Orientierung der 'hex.'-Domäne dieser Terrasse hat, denn verschiedene Kombinationen von Domänen- und Stufenorientierungen sind möglich. Allerdings fehlt uns ein Beispiel dafür, daß die Rillen einer 'hex.'-Domäne fast senkrecht in eine aufsteigende Stufe hineinlaufen. Außerdem zeigt die Abb. 3-9, daß Stufen- und Domänenorientierungen zumindest im Fall kleinerer Domänen korreliert sein können: auf acht durch parallele Monostufen getrennten Terrassen sind alle 'hex.'-Domänen parallel zu den Stufen orientiert,

Durch höheraufgelöste Raster haben wir versucht, eine Feinstruktur der fünffachen Perioden zu erhalten, die möglicherweise mit den Modellen für Ir(100)-1x5 und Pt(100)-'hex.' zu korrelieren wäre, Abb.5-3. Die Scan-Linien verlaufen senkrecht zu den Rillen, wobei beide Richtungen wiedergegeben sind, um zwischen Struktur- und signalbedingten Auslenkungen Δz zu unterscheiden. Die fünffachen Perioden sind offenbar strukturiert, wobei innerhalb eines Querschnitts durch eine $\begin{pmatrix} 12 & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle der ϕ -Scan etwas empfindlicher als die Topographie von der Position abhängt.

Näherungsweise sind die ϕ -Perioden und einige Perioden der Topographie zweigeteilt, was mit dem Modell der Abb.5-1 nicht direkt erklärbar ist. Auch die maximale Welligkeit von ca. $0.5\text{\AA}$ ist größer, als das Modell erwarten ließe, denn die Abschätzung der Abglättung würde die Welligkeit noch um einen Faktor ~ 1.2 erhöhen (vgl.3.1.). Die Amplitude ist vermutlich deshalb so groß, weil sich die Barrierenhöhe lateral stärker ändert, als nach dem einfachen Modell der Abb.3-5 zu erwarten wäre. Bei der Pt(100)-Oberfläche zeigen Photoemissions-Spektren einen Unterschied in der elektronischen Struktur zwischen 1×1 - und 'hex.'-Phase, der dies erklären könnte /130/: die Zustandsdichte am Fermineiveau ist für die 1×1 -Phase höher. Das liegt an einer Oberflächenresonanz, die nur bei der 1×1 -Phase auftritt /132/. Der Effekt wurde auch für Ir(100)- $1\times 1/1\times 5$ festgestellt /131/. Die Welligkeit könnte folglich durch die laterale Änderung der Bandstruktur absolut verstärkt und auch stärker strukturiert sein.

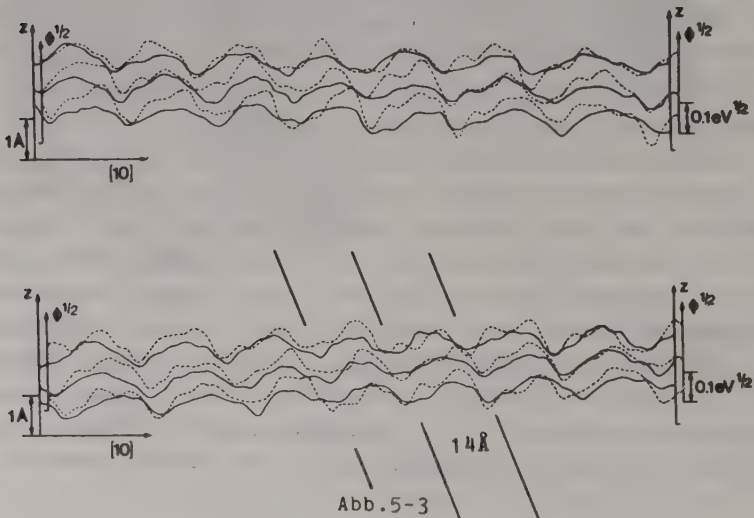


Abb.5-3
1D-Topographie (—) und Barrierenhöhe (---)
der 'hex.'-Struktur

5.2. Die Aufhebung der Rekonstruktion durch Adsorbate

Die 'hex.'-Rekonstruktion ist die thermodynamisch stabile Phase der Pt(100)-Oberfläche. Verschiedene Adsorbate können die Rekonstruktion jedoch aufheben, d.h. den Übergang 'hex.' $\rightarrow$ 1x1 induzieren /107-109/. Das Wachstum der 1x1- aus der 'hex.'-Phase wurde mit den Adsorbaten Kohlenmonoxid, Stickstoffmonoxid und Äthylen untersucht /16,17/.

CO und NO adsorbieren nicht dissoziativ. Die treibende Kraft für den Übergang ist die höhere Adsorptionswärme auf der nicht-rekonstruierten Oberfläche /108/. Der Phasenübergang ist ein Keimbildungs- und Wachstumsprozeß, wobei die Keimbildung für 1x1-Inseln bei einer kritischen Bedeckung $\theta = 0.08$ einsetzt /109/. Die Keimbildung sollte homogen sein /108,109/, d.h. kritische Keime entstehen nur durch Fluktuationen der CO/NO-Bedeckung auf der 'hex.'-Phase und nicht durch Defekte oder Verunreinigungen der Oberfläche. Dafür spricht auch, daß die katalytische Aktivität gestufter Pt-Oberflächen für die Oxidation von CO zumindest nicht stark von der Stufendichte abhängt /113/.

Äthylen, das bei $T > 460\text{K}$ adsorbiert, wird abhängig von der Temperatur teilweise oder vollständig dehydriert /111,95-98/. Die Lebensdauer nicht dissoziierter C_2H_4 -Moleküle auf Pt-Oberflächen ist bei diesen Temperaturen nur sehr kurz /111/. Für die Aufhebung der Rekonstruktion werden daher die auf der Oberfläche verbleibenden CH_n -Fragmente /42/ zuständig sein. Die Dissoziation ist jedoch von der Oberflächenstruktur abhängig: die Dehydrierungsrate adsorbierter Kohlenwasserstoffe nimmt von niedrig indizierten zu höher indizierten, also gestuften Pt-Oberflächen zu /116/. Blakely und Somorjai haben im einzelnen die 'Schneide'-Wirkung von Stufen und Halbkristallagen auf C-C- und C-H-Bindungen untersucht /114/.

Die erste Fragestellung der STM-Studie war daher, wie Stufen die Keimbildung des NO/CO- bzw. C_2H_4 -induzierten Übergangs 'hex.' $\rightarrow$ 1x1 beeinflussen.

Zweitens hat uns interessiert, in welcher Form die gebildeten 1x1-Bereiche wachsen. Ist der räumliche Fortschritt des Übergangs durch Keimbildung oder durch Wachstum dominiert?

Drittens stellte sich die Frage, ob die Orientierung der 'hex.'-Domäne einer Terrasse (vgl.5.1) sich auf das Wachstum auswirkt. Nach dem Prinzip von Neumann /115/ muß jede makroskopische Eigenschaft des Kristalls invariant gegenüber allen Symmetrieeoperationen seiner Punktgruppe sein. Deshalb sind es allein die 'hex.'-Domänen, die ein anisotropes Wachstum erlauben. Festzustellen war daher, ob sie es auch bedingen und welche die Vorzugsrichtung der 1×1 -Ausbreitung ist.

Die Reaktion wurde entweder durch 1D-Rastern, mit der Dosis als zweiter Raumkoordinate, oder durch eine Serie von 2D-Topographien bei gleichzeitiger Adsorption abgebildet. Zunächst müssen dazu die beiden Phasen identifiziert werden. Dies ist prinzipiell durch Auflösung der 'hex.'-Struktur möglich, verlangt aber eine entsprechend hohe Punktdichte und bedeutet deshalb wegen der begrenzten Frequenz der Datenerfassung eine zeitliche Einschränkung für die Topographien großer Flächen. Die 1×1 -Phase ist viel besser dazu geeignet, den Fortschritt der Umwandlung zu identifizieren, dies zeigt die Abb.5-4: beim Übergang von der dichtgepackten 'hex.'- zur 1×1 -Phase wird pro 1×5 -Einheit ein Pt-Atom aus der ersten Atomlage entfernt. Diese Ad-Atome kondensieren zu Inseln, wobei die mittlere Inselgröße von der Temperatur abhängt (vgl.5.3.).

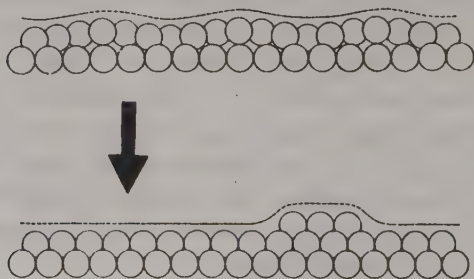


Abb.5-4

Beim Übergang 'hex.' $\rightarrow 1 \times 1$ entstehen Ad-Atome, die zu Inseln kondensieren.

Der mittlere Inseldurchmesser liegt im Bereich $20\text{\AA}$ (300K) bis $100\text{\AA}$ (500K). Mit fortschreitender Aufhebung der Rekonstruktion breitet sich also eine inselbedeckte 1×1 -Phase aus, die auch mit schnellen Scans und einer entsprechend geringen Datendichte ($< (20\text{\AA})^{-1}$) identifiziert werden kann. Die 'hex.'-Phase wird dann nicht aufgelöst und deshalb zu Beginn des Experiments als Anfangszustand identifiziert. Die Adsorbate tragen nur wenig zum Tunnelstrom bei (vgl. 4.2.).

Die Abb. 5-5 zeigt den NO-induzierten Übergang. Den Anfangszustand bilden zwei 'hex.'-Domänen, die Domäne der unteren Terrasse ist größer als $2000\text{\AA}$, die Orientierung ($\langle 12, 1 \rangle$ -Richtung) senkrecht zur Scan-Richtung. Die Zeitskala, d.h. die Dosierung ist so gewählt, daß der vollständige Übergang etwa die Zeit von 300 Linien brauchen würde. Mit zunehmender Dosis entstehen kleine Erhebungen, die Inseln der 1×1 -Phase. Da die Inseln nur 20% der umgewandelten Fläche zeigen sind die 1×1 -Bereiche auf der Scan-Linie tatsächlich um einen Faktor $1/\sqrt{0.2} \approx 2.2$ größer. Sie werden jedoch durch die geringe Auflösung auch ausgeschmiert, so daß die Erhebungen ungefähr die lineare Ausdehnung der 1×1 -Gebiete wiedergeben. Die Auflösung ist in diesem Fall begrenzt durch die Datenaufnahme ($40\text{\AA}/\text{Punkt}$) und wegen der 'hohen' Geschwindigkeit ($2000\text{\AA}/\text{s}$) durch die Zeitkonstante der Abstandsregelung. Wenn man die Erhebungen entlang der Zeitachse verfolgt, stellt man fest, daß einige vorübergehend wieder verschwinden. Das liegt an der Drift des eindimensionalen Scan-Gebietes, was man auch an der kleinen Verschiebung der Stufe am Anfang erkennt.

Ein erstes Ergebnis dieses Experiments ist, daß die Stufe offenbar keine Rolle bei der Entstehung der ersten 1×1 -Inseln, also bei der Keimbildung des Übergangs spielt.

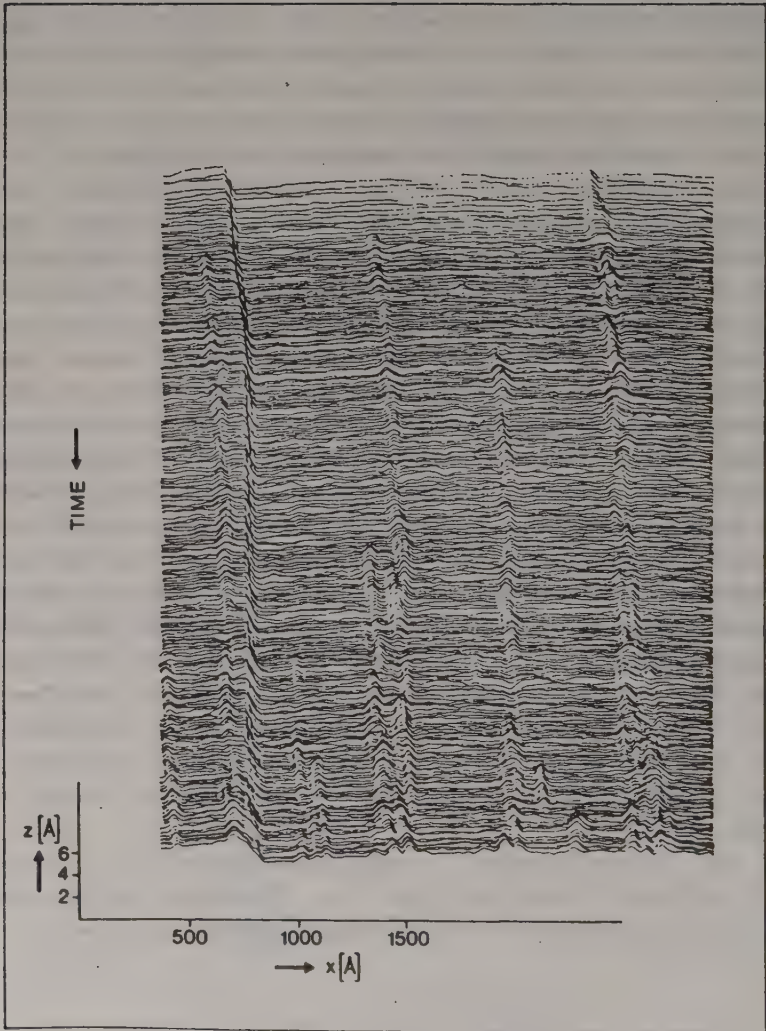


Abb.5-5

Folge von 1D-Scans bei gleichzeitiger NO-Adsorption.
 (Dosis insgesamt: 5L, $T = 295\text{K}$, $p_{\text{NO}} = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{mbar}$)

Die Adsorption wurde mit dieser 1D-Darstellung nicht bis zur vollständigen 1×1 -Bedeckung der Oberfläche verfolgt: am Ende des Ablaufs von Abb.5-5 wurde kein NO mehr angeboten, um mit einem 2D-Raster die Ausbreitung der Umwandlung bei teilweise fortgeschrittener Reaktion abzubilden, Abb.5-6. Die Zeitkoordinate ist jetzt durch eine zweite Ortskoordinate ersetzt. Die 1×1 -Phase - durch die ungeordnet strukturierten Gebiete, d.h. durch die ausgeschmierten Inselprofile gezeichnet - breitet sich offenbar anisotrop aus. Während in Abb.5-5 nur das langsame Wachstum in x-Richtung registriert wurde, hatte sich im Endzustand, den Abb.5-6 zeigt, die 1×1 -Phase in y-Richtung schon vollständig ausgebildet. Die bevorzugte Ausbreitungsrichtung ist die Richtung der Rillen (vgl.5.1.) der 'hex.'-Domäne dieser Terrasse. Das Geschehen der Abb.5-5 kann man sich jetzt besser vorstellen: die Erhebungen der 1×1 -Phase entstehen nicht nur zufällig auf der Scan-Linie, sondern auch in größerem Abstand. Wenn mit dem 1D-Scan die Entstehung einer 1×1 -Insel am Ort (x, y_0) registriert wird, dann heißt das nur, daß im Zeitintervall Δt zweier Linien sich auf der Strecke $(x, y_0 \pm v_y \Delta t)$ eine 1×1 -Insel gebildet hat, wobei v_y die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zum Scan ist. Diese Geschwindigkeit ist offenbar auf der Zeitskala dieser Experimente nicht meßbar.

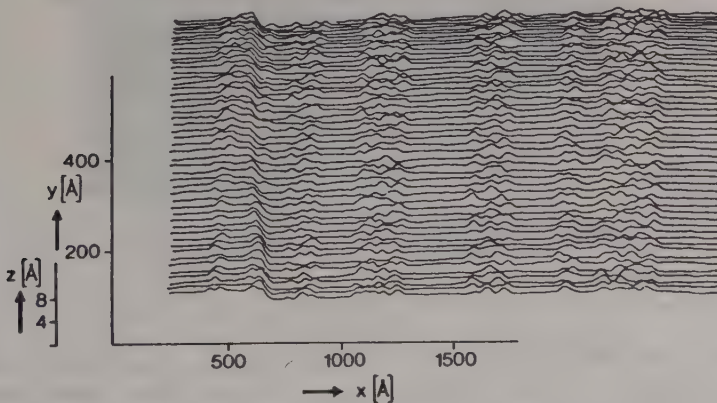
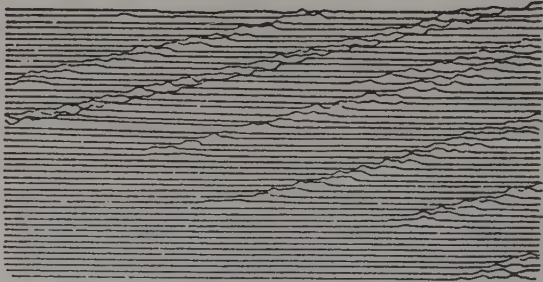


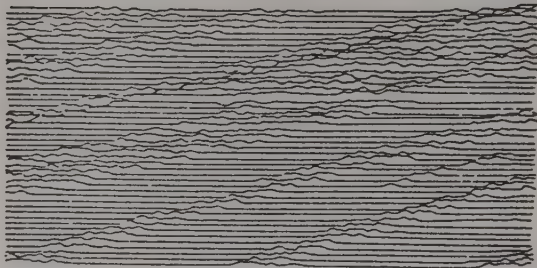
Abb.5-6

2D-Aufzeichnung des Endzustands der Abb.5-5

0.1



0.5



0.9

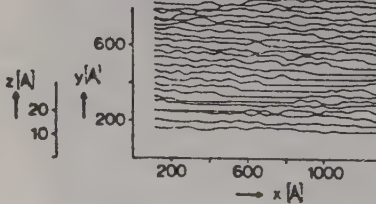


Abb.5-7

Folge von 2D-Rastern bei gleichzeitiger, kontinuierlicher NO-Adsorption. Auf dieser Skala wird die 'hex.'-Phase strukturlos abgebildet. Die 1x1-Phase erscheint wegen ihrer Inseln als Aufrauhung. Dosis: relative Einheiten.

Das bedeutet, daß homogene Keimbildung durch Abb.5-5 zwar nahegelegt wird, aber noch nicht bewiesen ist, denn die ersten Erhebungen konnten ja Querschnitte langer 1×1 -Filamente sein, die an entfernteren Stufen entstehen und sich schnell ausgebreitet haben. Dies ist aber zumindest unwahrscheinlich: sehr schmale 1×1 -Streifen ($< 50 \text{ \AA}$), wie am Anfang von Abb.5-5, werden nicht beliebig lang, sondern wachsen dann auch in die Breite. Abb.5-7 zeigt den Verlauf durch eine Folge von 2D-Topographien.

Insgesamt wird das Ergebnis nicht-lokaler Methoden, daß die Keimbildung homogen ist /108,109,113/ durch die STM-Ergebnisse unterstützt. Die CO-Adsorption hat gleiche Ergebnisse geliefert /16/. Allerdings ist Beeinflussung der Keimbildung auch durch Verunreinigungen des Adsorbats möglich. Eine heterogene Keimbildung dieser Art würde man auch mit dem STM vermutlich nicht von homogener Keimbildung unterscheiden können.

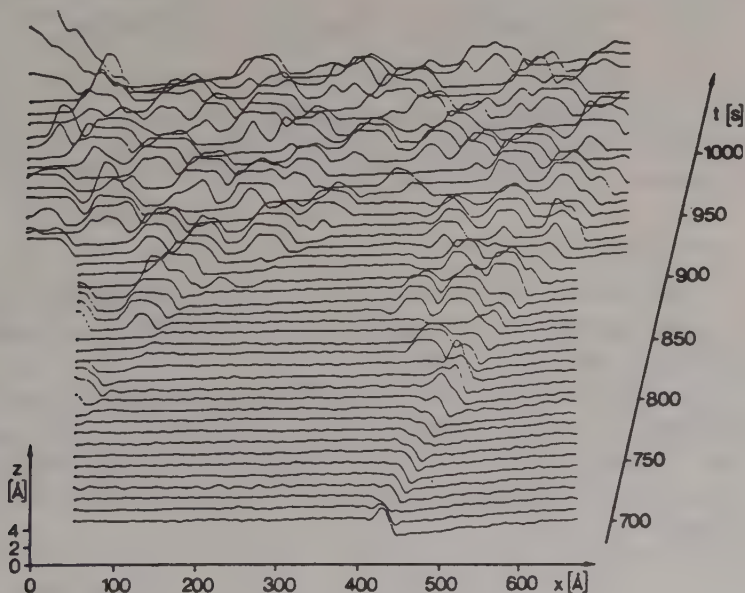
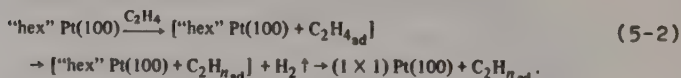
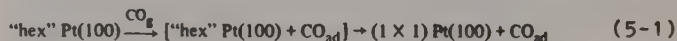


Abb.5-8

1D-Raster der 'hex.'-Phase bei gleichzeitiger C_2H_4 -Adsorption.
 $T = 560\text{K}$, Dosis insgesamt: 5L ($p = 5 \cdot 10^{-7}\text{Pa}$).

Ganz anders verhält es sich, wenn die 'hex.' $\rightarrow$ 1×1 - Umwandlung durch Adsorption von Äthylen bei 560K induziert wird, Abb.5.8. Wie in Abb.5-5 wurde für die 1D-Rasterlinie ein 'hex.'-rekonstruiertes Gebiet mit einer Stufe gewählt. In diesem Fall ist die Scan-Länge kleiner und die Punktdichte bei vergleichbarer Scan-Frequenz höher, so daß auch die 'hex.'-Korrugation aufgelöst wird, wie man an den ersten Linien ($T = 700K$) erkennt. Außerdem wird die inselbedeckte 1×1 -Phase genau gezeichnet. Bei einer Dosis von ca. $4L$ ($T = 800s$) beginnt an der Stufe die 'hex.' $\rightarrow$ 1×1 -Umwandlung. Für $T > 800s$ findet die Umwandlung an der 'hex.'/ 1×1 -Phasengrenze statt.

Das Ergebnis ist also heterogene Keimbildung für den C_2H_4 -induzierten Übergang, was auch durch weitere Experimente verifiziert wurde. Formal lassen sich die beiden Vorgänge beschreiben durch /17/:



Im ersten Fall erfolgt die 1×1 -Keimbildung aus dem Zwischenzustand "[]" durch lokale Dichtefluktuationen von CO/NO auf der 'hex.'-Phase.

Im zweiten Fall gibt es zwei Zwischenzustände, wobei aus dem zweiten - eine teilweise dissoziierte CH_n -Spezies auf der 'hex.'-Phase /42/ - die Keimbildung erfolgt. Ratenbestimmend ist also die Dissoziation, die bevorzugt an Stufen stattfindet, vgl.3.4.

In beiden Fällen wird die Ausbreitung der 1×1 -Phase stärker durch Inselwachstum als durch Keimbildung bestimmt. Das Kriterium dafür ist, daß die Aktivierungsenergie für die Keimbildung an Inselrändern niedriger als in der noch perfekten 'hex.'-Phase ist/117/. Die Abb.5-5 und 5-7 zeigen, daß es zwei unterschiedliche Wachstumsraten gibt: schnelles Wachstum in Richtung parallel zu den Rillen (Abb.5-1,5-2) der ursprünglichen 'hex.'-Domäne und wesentlich langsames Wachstum senkrecht dazu.

Angenommen, die kleinen Erhebungen in Abb.5-5 sind jeweils das Ergebnis eines einzigen Keims und alle kritischen Keime, die auf der Terrasse entstehen, würden durch das schnelle Wachstum sofort auf die Scan-Linie projiziert. Dann ist nach Abb.5-5 die Keimbildungsrate ungefähr so groß wie die Rate des langsamen Wachstums: das Ereignis einer neuen Erhebung ist etwa so häufig wie das seitliche Wachstum um dieselbe Breite (wenn dies auf der Scan-Linie beobachtet wird, kann es sich dabei auch um schnelles Wachstum handeln, das aber in diesem Fall entlang einer bestehenden Phasengrenze abläuft. Dieses schnelle Wachstum ist dann wahrscheinlicher als Keimbildung und schnelles Wachstum eines einzelnen Filaments, wie Abb.5-6 zeigt. Ein Unterschied zwischen zwei Typen schnellen Wachstums ist aber begrifflich unwesentlich, wenn man ihn nicht messen kann).

Dies ist konsistent mit einer sehr simplen mechanistischen Deutung der unterschiedlichen Wachstumsraten anhand des Modells der Abb.5-1:

Eine 1×5 -Domäne ist aus parallelen, nicht rekonstruierten $[0,1]$ -Atomreihen aufgebaut, die in $[1,0]$ -Richtung nach Abb.5-1 kombiniert werden. Einige dieser Reihen sind in Bezug auf das Grundgitter fast genauso positioniert, wie sie es in einer nichtrekonstruierten ersten Atomlage wären, z.B. Nr.'1', Abb.5-1. Die Atome anderer Reihen, z.B. Nr.'2', haben dagegen ihre Lage zum Grundgitter stärker geändert. Eine Phasengrenze 1×5 - 1×1 in $[0,1]$ -Richtung ist, wie das Experiment zeigt, stabiler als eine Phasengrenze in $[1,0]$ -Richtung. Für die Grenze des ersten Typs gibt es nach dem Modell vier verschiedene Möglichkeiten (4 Atome in der asymmetrischen Einheit). Für das langsame Wachstum in $[1,0]$ -Richtung ist die Versetzung der stabilsten $[0,1]$ -

Phasengrenze ratenbestimmend. Die Aktivierungsenergie für diesen Schritt dürfte dann vergleichbar sein mit der Aktivierungsenergie für die Keimbildung - also dem Entfernen einer $[0,1]$ -Reihe von einigen Atomen aus einer 5×1 -Einheit. Wird eine solche Atomkette entfernt, dann ist auch eine ganze Kette von 5×1 -Einheiten nicht mehr stabil, und es entsteht eine Phasengrenze parallel $[1,0]$, die instabil ist und sich leicht in $[0,1]$ -Richtung fortpflanzt.

Die Vorstellung, daß sich Atomketten kollektiv bewegen, ist konsistent mit der Interpretation der LEED-Beugungsmuster beim umgekehrten Übergang $1 \times 1 \rightarrow$ 'hex.' von Heinz et al./142/. Während des Übergangs bilden sich Streaks zwischen den ganzzahligen Reflexen, wobei diese schwächer werden. Die Halbwertsbreite ihrer Profile ändert sich jedoch nicht. Dies wurde dadurch erklärt, daß die 'hex.'-Phase über einen Unordnungszustand entsteht, bei dem der Teilchentransport größtenteils durch die Bewegung ganzer Atomketten abläuft.

5.3. Thermisch aktivierte Strukturübergänge der Pt(100)- Oberfläche

In den früheren Abschnitten sind nur isotherme Strukturübergänge untersucht worden. Dies ist bei der STM-Abbildung in situ wegen der thermischen Drift auch nicht anders möglich. Die Rekonstruktion der Pt(100)-Oberfläche ist thermisch aktiviert: der Übergang $1 \times 1 \rightarrow 5 \times 25$ findet bei $T = 420\text{K}$ statt /79/. Zur Topographie verschiedener Stufen der Phasenumwandlung wurde zunächst eine 1×1 -Inselfläche präpariert durch die CO/NO-induzierte Aufhebung der 'hex.'- Rekonstruktion, denn diese Phase liegt nach der Präparation einer sauberen Pt(100)- Oberfläche vor. Die metastabile 1×1 -Phase wurde dann bei verschiedenen Temperaturen T_F kurz - für ca. 1s - getempert und bei 350K topographiert. Das Tempern bewirkt zwei Typen von Strukturveränderungen:

1. Die mittlere Inselgröße der 1×1 -Phase wächst mit der Temperatur T_F .
2. Für $T_F \geq 470\text{K}$ entstehen rekonstruierte Bereiche.

Die Rekonstruktion wird somit bei etwas höheren Temperaturen als erwartet (420K) beobachtet. Die Abb.5-9 bis 5-11 zeigen typische Zustände für $T_F = 445\text{K}$, 470K/495K, 545K. Die Morphologie der Oberflächen hängt nicht davon ab, ob der Anfangszustand durch NO- oder CO-Adsorption präpariert worden ist. Beim Tempern desorbiert CO im Temperaturbereich 450K bis 550K /108/. NO dissoziiert bei diesen Temperaturen, wobei N_2 desorbiert, Sauerstoff aber bis zu wesentlich höherer Temperatur adsorbiert bleibt /143/. Für verschiedene Temperaturstufen T_F treten folgende Strukturveränderungen auf.

$T_F = 445\text{K}$: beim Übergang 375K $\rightarrow$ 445K erhöht sich der mittlere Inseldurchmesser von $\leq 20\text{\AA}$ auf ca. $30\text{\AA}$, Abb.5-9.

$T_F = 470\text{K}/495\text{K}$: für diesen Temperaturbereich gibt es verschiedene Kombinationen von Insel- 1×1 - und 5×25 -Phase. Die Oberfläche ist größtenteils rekonstruiert, wobei beide Domänenorientierungen der 5×25 -Phase (zu erkennen an den unterschiedlichen Perioden ihrer welligen Profile) koexistieren können, Abb. 5-10.

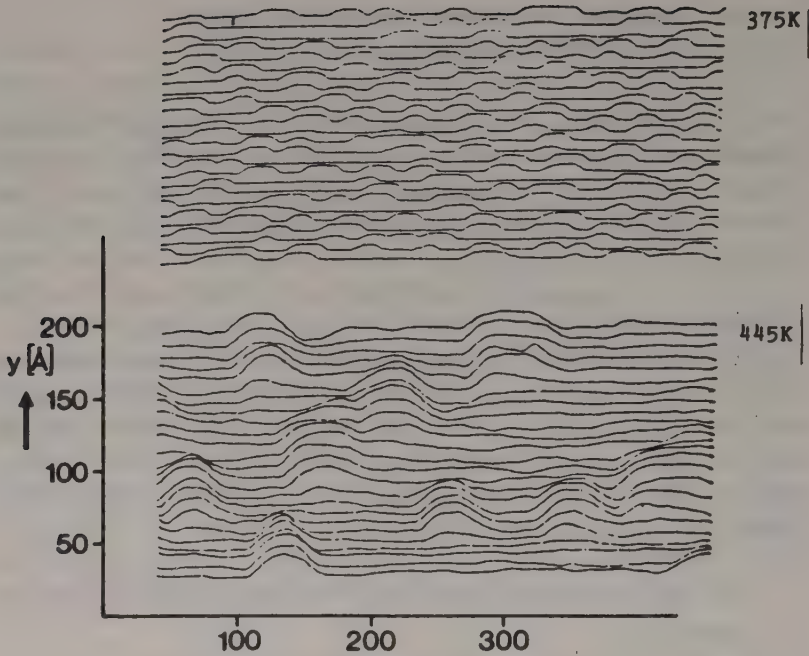


Abb.5-9

Beim Tempern der 1x1-Phase auf 445K erhöht sich der mittlere Inseldurchmesser.

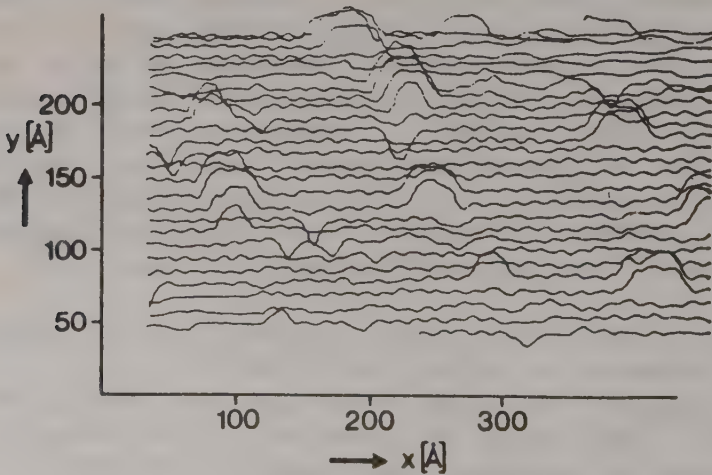


Abb.5-10a

Bei 495K ist die Oberfläche größtenteils 'hex.' (5x25) rekonstruiert.

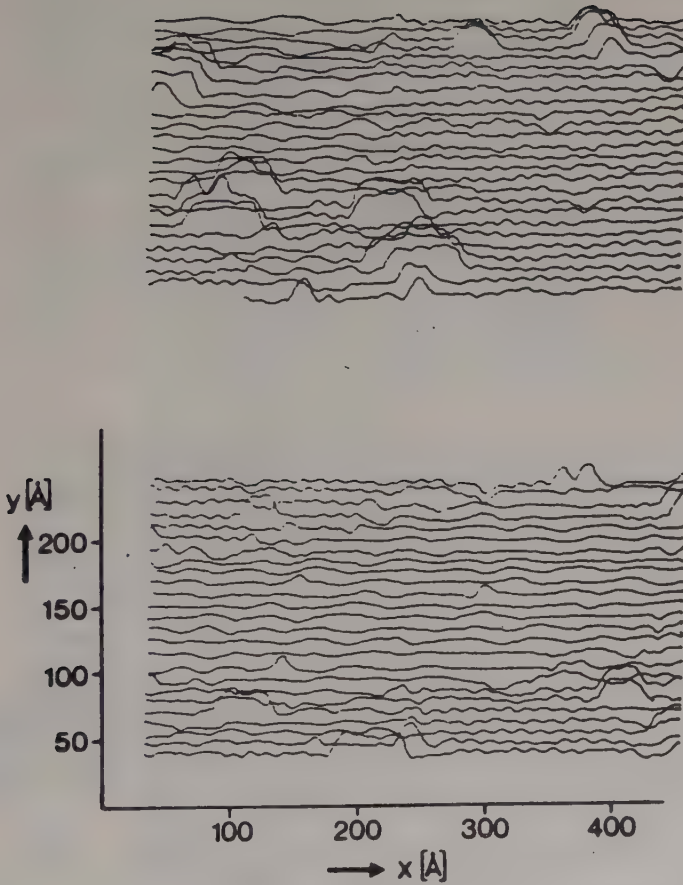


Abb.5-10 b,c: Koexistenz von 5x25-Domänen unterschiedlicher Orientierung auf einer Terrasse.

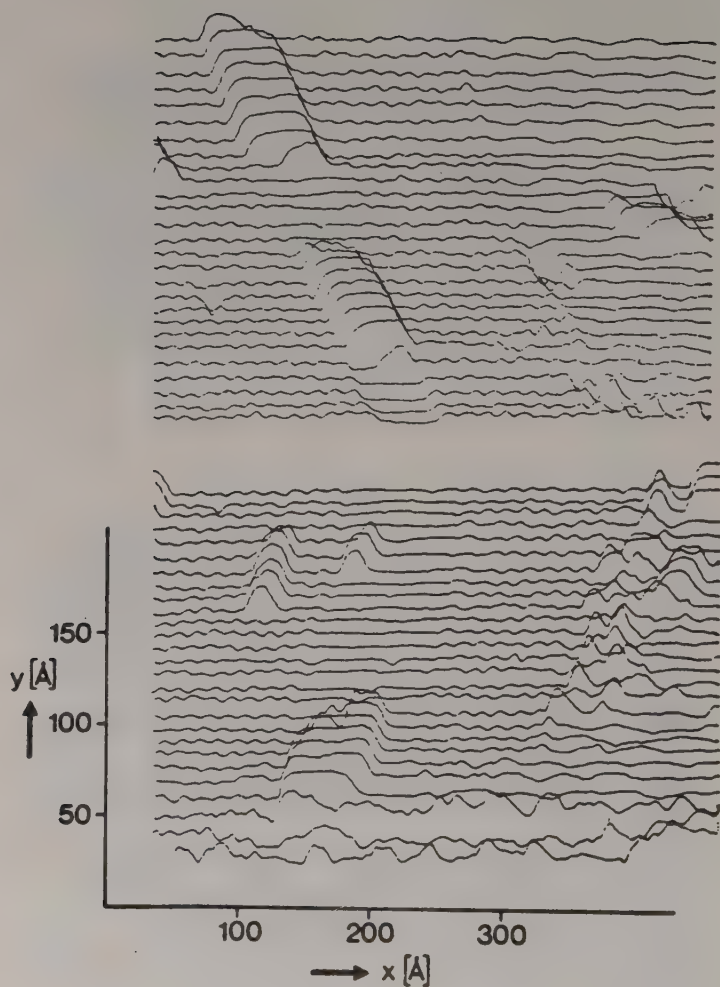


Abb.5-10 d,e: $T_F = 495\text{K}$

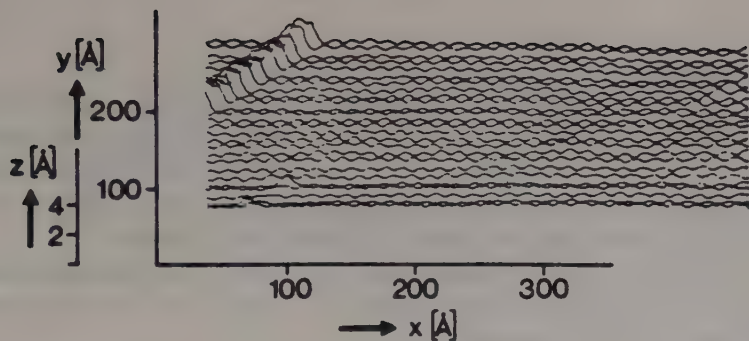
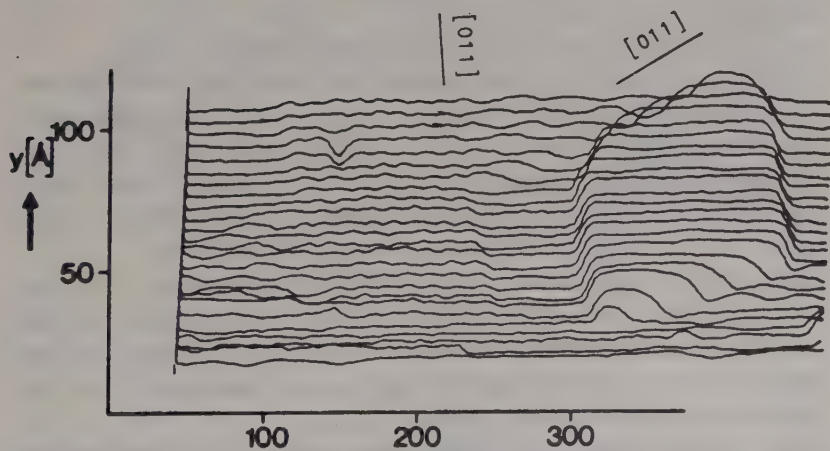
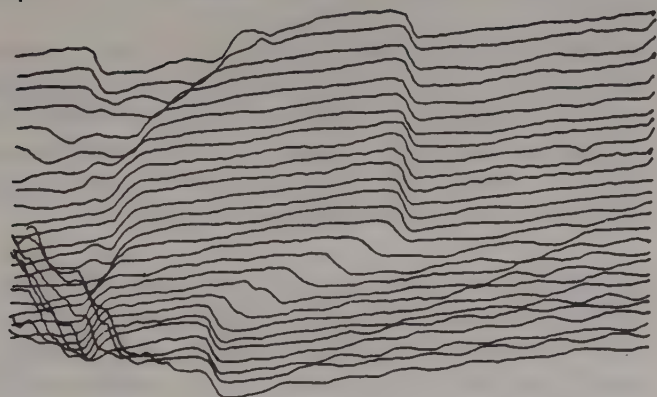


Abb.5-10 f

Abb.5-10 g,h: $T = 495\text{K}$

Größere 1×1 -Inseln, die noch nicht rekonstruiert sind.

Abb.5-10:

a,b,c (495K, CO): außer der 5x25-Rekonstruktion sind noch Reste der 1x1-Inseln vorhanden. Ihr gegenseitiger Abstand im Verhältnis zum Durchmesser ist größer als bei 375K, 445K (Abb.5-9): ein Teil der Inselsubstanz ist beim Übergang in die dichtere 5x25-Phase wieder aufgebraucht worden.

d,e (470K, NO): die Stabilität der 5x25/1x1 - Phasengrenze ist in Richtung der Rillen größer, was mit dem Ergebnis des letzten Abschnitts übereinstimmt.

f (470K, NO): lokal werden auch größere 5x25- Domänen gebildet.

g,h (495K, NO): vereinzelt kommen größere Inseln vor. Ihre Oberfläche ist nicht rekonstruiert. Die Parallelogrammform ist das Ergebnis thermischer Drift. Tatsächlich sind die Inselränder parallel zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Dies erkennt man auch daran, daß die Inselränder jeweils parallel zur Orientierung einer 5x25-Domäne verlaufen (h).

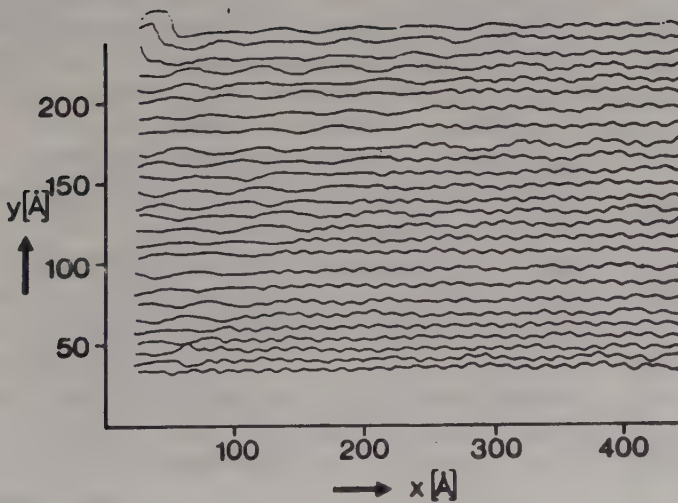
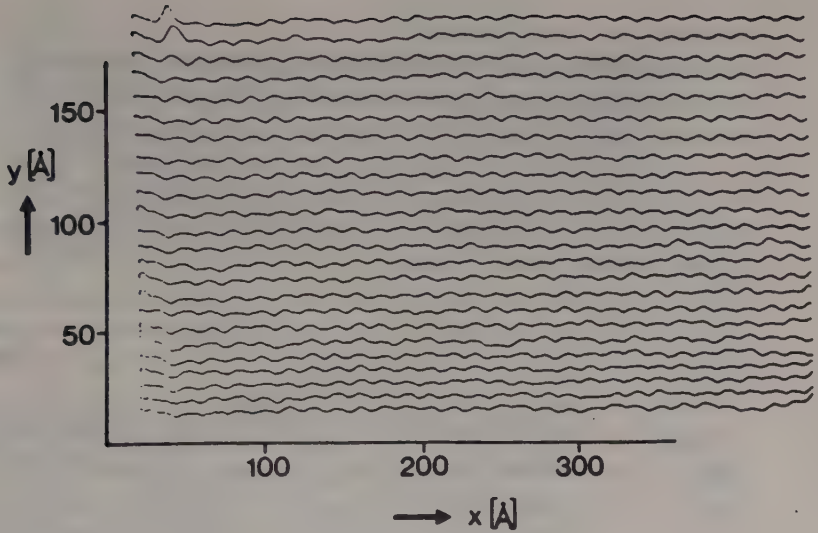
T_F = 545K: bei dieser 'Flash'- Temperatur ist die Oberfläche fast vollständig rekonstruiert, Abb.5-11 und die 5x25- Domänen sind mehrere 100Å groß (a,b). Überraschend ist allerdings, daß vereinzelt noch nicht-rekonstruierte Bereiche vorkommen.

a(NO),b(CO): vollständig rekonstruierte Fläche.

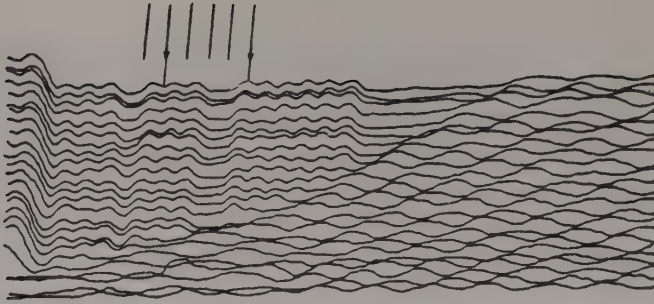
c(NO): 2x25-Domänen verschiedener Orientierung (der Winkel weicht wegen thermischer Drift von 90° ab; man beachte auch, daß die y-Skala bezüglich der x-Skala gespreizt ist) mit 1x1-Resten. Diese Topographie ist ein Beispiel für Antiphasen-Domänen der 5x25-Rekonstruktion. Eingezeichnet sind die Rillen der mittleren Domäne mit y-Orientierung.

d(NO): der Ausnahmefall sind nicht-rekonstruierte Inseln. Eine mögliche 'Entschuldigung' für ihr Auftreten wäre, daß bei diesem Experiment die 'Flash'-Dauer etwas kürzer war und deshalb die am Thermoelement abgelesene Temperatur auf der Oberfläche nicht erreicht wurde.

e(CO): vergleichbar mit 495K, aber auch die Inseln selbst zeigen die Welligkeit der Rekonstruktion.

Abb.5-11 a,b: $T_F = 545K$

Bei dieser Temperatur entstehen größere 'hex.' (5x25)- Domänen. Anders als bei der 'rotiert hexagonalen' Phase (5.1.) koexistieren Domänen unterschiedlicher Orientierung auf einer Terrasse.

Abb.5-11 c: $T_F = 545K$

'hex.' (5x25)- Domänen verschiedener Orientierung und Phase.

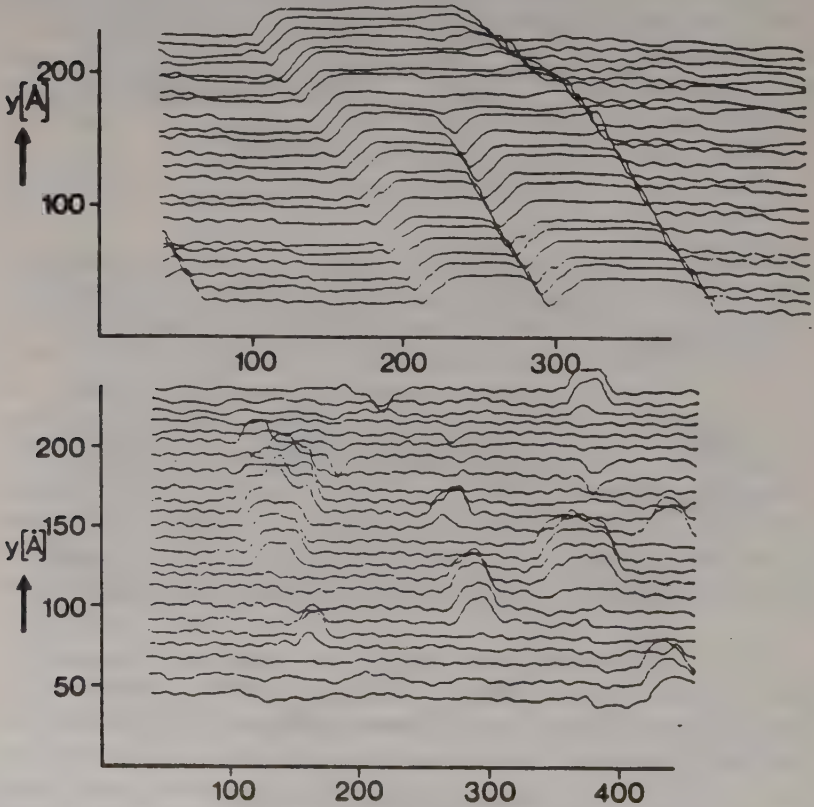


Abb.5-11 d,e

Auch bei $T_F = 545K$ sind bei einzelnen Experimenten Domänen- und Inselstrukturen ähnlich wie bei $T_F = 495K$ zu finden, was an nicht genau reproduzierten Temper - Zeiten liegen dürfte. Vgl. 5-11d u. 5-10g,h bzw. 5-11e u. 5-10a.

Beim Übergang 375K $\rightarrow$ 445 K vergrößert sich der mittlere Inseldurchmesser, d.h. einige Inseln wachsen und andere lösen sich auf. Auch die Inselphase bei 375K hat sich durch Kondensation kleinerer Einheiten von Atomen, die aus der 5x25-Phase freigeworden sind, gebildet.

Der Prozeß der Inselkondensation kann als auto-epitaktisches Wachstum verstanden werden, wobei aber die Kristallabscheidung nicht durch einen Teilchenstrom aus der Gasphase, sondern innerhalb der Oberfläche erfolgt. Es bilden sich Flächenkeime, und die Keimbildungsrate hängt von der Oberflächentemperatur ab /149/. Wenn man die mittlere Inselgröße über einen größeren T_F -Bereich messen könnte - was nicht geht, weil bei höheren Temperaturen die Rekonstruktion wieder einen Teil des Inselmaterials aufnimmt - dann könnte man prinzipiell durch Anpassung an ein Wachstumsmodell energetische Parameter des Prozesses ermitteln /117,137/.

Notwendiger Zwischenschritt des Keimbildungs- und Wachstumsprozesses ist die Oberflächendiffusion. Der mittlere Abstand zwischen zwei Inseln sollte mit einer Diffusionslänge zusammenhängen. Dabei kann man annehmen, daß der Transport im wesentlichen über die Diffusion einzelner Atome und nicht durch Cluster-Diffusion stattfindet - dies wird auch bei der Modellierung von epitaktischen Wachstumsprozessen meist vorausgesetzt /117/.

Bei der Topographie 5-9a wurde verifiziert, daß die Inseln 20% der Oberfläche bedecken. Die Inselgröße beträgt durchschnittlich $d = 20\text{\AA}$. Bei Annahme homogen verteilter Inseln erhält man für den mittleren Abstand zwischen den Rändern benachbarter Inseln $\lambda = 20\text{\AA} \cdot (1/\sqrt{0.2} - 1) = 25\text{\AA}$. Für $T_F=445\text{K}$ (Abb.5-9b) liegt der entsprechende Abstand im Bereich $50\text{\AA}$ bis $100\text{\AA}$, für $T_F = 495\text{K}$ (Abb.5-10a) zwischen $80\text{\AA}$ und $150\text{\AA}$. Die Diffusionslänge L ist gegeben durch die Einstein-Beziehung /70/:

$$L^2 = \langle r^2 \rangle = 4Dt$$

5-3

wobei D der Diffusionskoeffizient und t die Beobachtungszeit, d.h. die Dauer des Temperns ist.

Der Diffusionskoeffizient für die Pt-Selbstdiffusion wurde mit dem Feld-Ionen-Mikroskop (FIM) /72,148/ bestimmt, allerdings liegen für die Pt(100)-Selbstdiffusion keine verlässlichen experimentellen Werte vor /72/. Hinsichtlich der Aktivierungsenergie sollte der Prozeß vergleichbar sein mit der Diffusion auf Pt(110) entlang der dichtgepackten Reihen: $E_d = 0.84\text{eV}$ /72/. Eine Berechnung von E_d für Pt(100) nach der Methode von Wynblatt und Gjostein /147/ ergibt 0.8eV /72/. Mit $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ gilt:

$$\ln L = \ln 2D_0 t/2 - E_d/2kT \quad (5-4)$$

Der präexponentielle Faktor D_0 hängt von der Sprungfrequenz ν , der Sprungweite λ und der Aktivierungsentropie ΔS eines Diffusionsschrittes ab. Im einfachsten Fall ($\Delta S = 0$) gilt $D_0 = \lambda^2 \nu$ /65/.

In Abb.5-12 ist $L(1/T)$ für $E_d = 0.6, 0.7, 0.8\text{eV}$ zusammen mit den mittleren Inselabständen λ logarithmisch aufgetragen. Der Wert für 700K stammt von einer 1×1 Inselfläche die durch Adsorption von Äthylen bei dieser Temperatur präpariert wurde (Abschn.5.4).

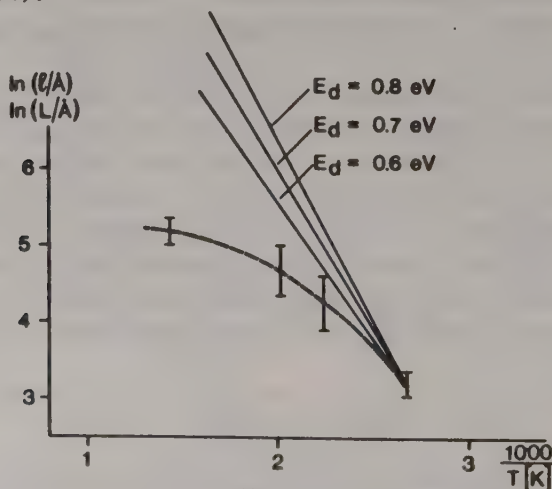


Abb.5-12

Diffusionslänge $L(1/T)$ für verschiedene Aktivierungsenergien E_d und mittlerer Inselabstand $\lambda(1/T)$ sind für niedrige Temperaturen vergleichbar.

Die additive Konstante in Gl.5-4 wurde so gewählt, daß die Diffusionslänge für $E_d = 0.8\text{eV}$ und $T = 375\text{K}$ mit dem mittleren Inselabstand übereinstimmt. Es ist dann $D_{0t} = 10^{-13}\text{cm}^2$, was mit $D_0 = \lambda^2 \nu \approx \lambda^2 \cdot kT/h \approx 6 \cdot 10^{-3}\text{cm}^2\text{s}$ ($\lambda = 2.8\text{\AA}$) eine Diffusionszeit zwischen 0.1s und 1s ergibt, etwas weniger als die geschätzte Flash-Dauer. Bei der Pt-Diffusion auf Pt(110), parallel $[1\bar{1}0]$ ist $D_0 = 8 \cdot 10^{-3}\text{cm}^2\text{s}^{-1}/72/$.

Die Temperaturabhängigkeit der Inselabstände bzw. der Inseldichte also dafür, daß bei niedrigen Temperaturen die Dichte kritischer Keime für die Bildung der Pt-Inseln in erster Näherung von der Einteilchen-Diffusion abhängt. Für höhere Temperaturen werden die Inselabstände λ kleiner als die Diffusionslängen L . Der Diffusionsfluß ist also hinreichend hoch, so daß die Kinetik der Strukturveränderungen durch andere Prozesse bestimmt wird /117,149/.

Es gibt bisher für Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse hoher Clusterdichte ($> 10^{10}\text{cm}^{-2}$, $\lambda = 1000\text{\AA}$) bei vergleichbaren epitaktischen Systemen - Metall/Metall - nur wenige Untersuchungen mit anderen Methoden. Beispiele sind die epitaktischen Systeme Mo(110)/Ag /150/ und W(110)/Ag /151/. Für beide ist bei hohen Temperaturen die Cluster-Dichte niedriger und ein annähernd lineares $\ln\lambda(1/T)$ - Verhalten gilt über einen größeren T-Bereich (größeres λ als in Abb.5-12 bei hohen Temperaturen).

Für Mo(110)/Ag ist die Cluster-Dichte bei 375K mit der Inseldichte bei Pt(100)/Pt vergleichbar ($\lambda = 10\text{\AA}$). Das Problem bei einem Vergleich mit epitaktischen Systemen ist die Abscheidungs- oder Aufdampfrate. Sie ist in der Regel kleiner als eine Atomlage/Minute. Beim vorliegenden Prozeß der Inselkondensation werden dagegen die 0.2 Pt-Atomlagen um Größenordnungen schneller aufgebracht. Für das System W(110)/Ag wurde die Zunahme der Keimbildungsrate als Funktion der Aufdampfrate untersucht /151/. Die Ergebnisse erklären zumindest qualitativ, daß bei sehr hohen Abscheidungsraten - wie beim Übergang 'hex.' $\rightarrow 1 \times 1$ - die Inseldichte erhöht wird. Dies ist durch den zunehmenden Anteil der Mehrteilchen-, d.h. Cluster- Diffusion bei hoher Abscheidungsrate zu erklären. Da beim Übergang 'hex.' $\rightarrow 1 \times 1$ Ad-Atome in hoher Konzentration frei werden, ist auch in diesem Fall die Inseldichte höher, d.h. der mittlere Inselabstand kleiner.

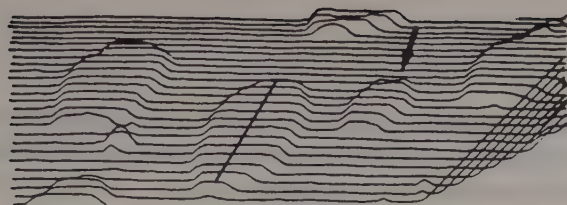
5.4. Selbstdiffusion der Platin(100)-Oberfläche bei 700K

Die 1x1-Inselphase, deren Strukturveränderungen im letzten Abschnitt beschrieben worden sind, ist auch im Grenzfall großer Inseln nicht thermodynamisch stabil, denn die Inselränder sind Defekte, die die freie Energie des Kristalls erhöhen. Durch längeres Tempern kann die Oberfläche ausgeheilt werden, und die Zeitskala, auf der dies geschieht, hängt exponentiell von der Temperatur ab. Bei Zimmertemperatur und auch noch bei $T = 500\text{K}$ sind größere Inseln praktisch stabil.

Bei $T = 700\text{K}$ aber lösen sie sich auf. Die Abb.5-13 zeigt diesen Prozeß. Das Experiment startet mit der hexagonalen Phase. Das erste Bild der Folge zeigt den Zustand der Oberfläche nach Adsorption von ca. 30L Äthylen bei 700K, unmittelbar nach Aufhebung der Rekonstruktion. Die Inseln sind bei dieser Temperatur größer als in Abb.5-8. Zwei der Inseln (+,+) lösen sich innerhalb $t < 400\text{s}$ auf. Auch die große Insel (/) wird mit der Zeit kleiner, Abb.5-14. Aufgetragen sind nicht die Flächen $F(t)$, sondern $F^{1/2}$, denn die Länge des Inselrandes sollte ein Maß für die Auflösungsrate sein. Der Verlauf bestätigt dies auch - allerdings ist die Rate dF/dt so klein, daß innerhalb der Meßgenauigkeit die genaue funktionale Zeitabhängigkeit nicht abgeleitet werden kann.

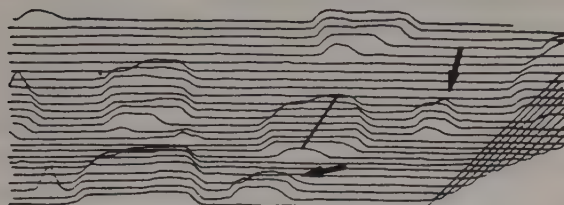
Das Schmelzen der Inseln ist ein thermisch aktivierter Prozeß, dessen Mechanismen mit denen der Oberflächendiffusion vergleichbar sind. Es werden aber hier - anders als bei der Diffusion einzelner Teilchen auf Terrassen - auch Entropie-terme eingehen, da dieser komplexere Massentransport auch mit der Bildung und Diffusion von Leerstellen und Defekten verbunden ist. Der makroskopische Prozeß der Inselauflösung ist also vergleichbar mit der Diffusion, die man mit Massentransfer - Techniken mißt /89,146,152/.

t = 0



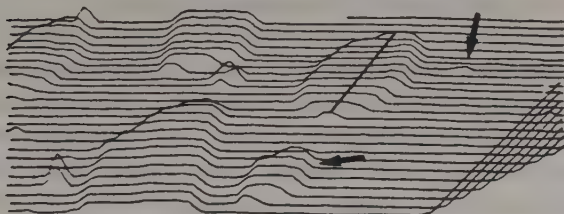
2

t = 125s



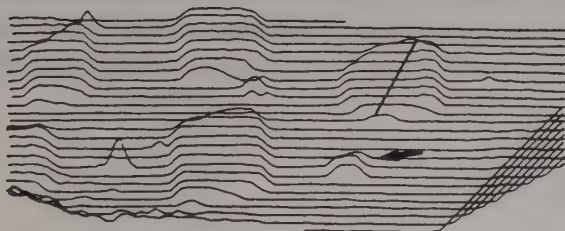
3

t = 250s



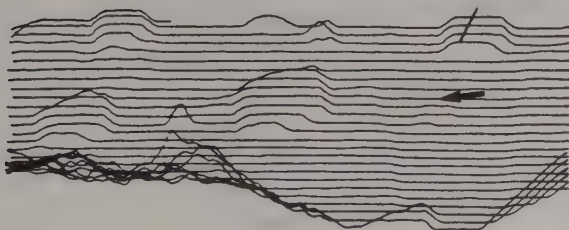
4

t = 375s



5

t = 530s



6

t = 655s

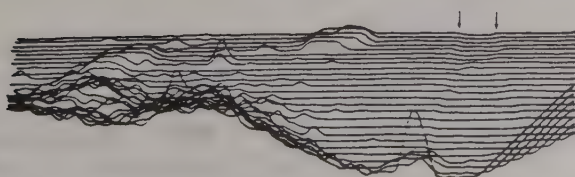


Abb.5-13

Selbstdiffusion der Pt(100)-Oberfläche bei 700K.

Ein naheliegender Ansatz für die Auflösungsrate ist, daß die Abnahmerate dN/dt der Teilchenzahl einer Insel proportional zur Anzahl der Randatome ist:

$$dN/dt = -v \cdot N^{1/2}; \quad (5-5)$$

damit gilt: $N(t) = (N_0^{1/2} - v \cdot t/2)^2, \quad (5-6)$

und die Rate $v = -2 \cdot dN^{1/2}/dt \quad (5-7)$

kann aus der Abb.5-14 bestimmt werden.

Hierbei ist vorausgesetzt, daß v unabhängig von N ist. Die Abb.5-13 und 5-14 zeigen, daß dies für kleine Inseln nicht zutrifft: sie zerfallen, wenn sie eine gewisse Mindestgröße erreicht haben, mit höherer Rate. Andererseits ist $dN^{1/2}/dt = \text{const.}$ oberhalb dieser Größe gut erfüllt. In der Konstante v steckt die Form der Inselränder. Die Ablösung von Atomen findet bevorzugt an Ecken und Halbkristallagen (Kinks) statt /148/ (TLK: Terrace-Ledge-Kink-Modell einer Oberfläche /148/).

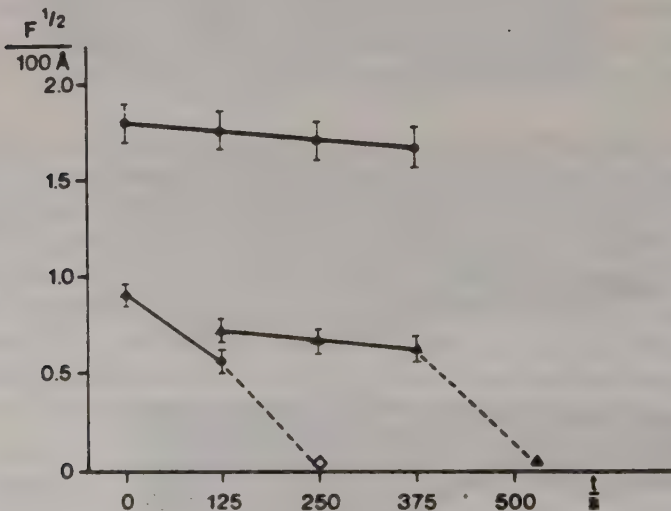


Abb.5-14
Zeitliche Abnahme der Inselgrößen

Die Anzahl der Kink-Plätze hängt von der Temperatur und der Größe der Inseln ab. Bei gegebener Inselgröße kann eine kritische Temperatur T_c für die Auflösung der Insel dadurch definiert werden, daß für T_c jedes Randatom in einer Kink-Lage sitzt /145/. Das Abschmelzen des Randes ist dann ein Aufrauungs- (roughening-) Übergang /154/ in zwei Dimensionen. Entsprechend existiert, wie das Experiment zeigt, für konstante Temperatur eine kritische Inselgröße N_c , so daß für $N < N_c$ die Insel schnell zerfällt, während für $N > N_c$ die Zerfallsrate kleiner ist und stetig von N abhängt.

Die Größe v enthält folglich die Kink-Dichte, die für große N so wie für lange Stufen eine Funktion der Temperatur ist /145/ und für kleinere N über den kritischen Wert ansteigen kann, so daß die Insel zerfällt. Dies veranschaulicht auch der Vorgang der Abb.5-13, vgl. Abb.5-15. Im Gegensatz zu den stabilen Inseln bei $T = 495K$ (Abb.5-10 g,h) sind die Inseln bei 700K abgerundet: außer den dichtgepackten $\langle 10 \rangle$ -Atomreihen enthält der Rand auch $\langle 11 \rangle$ -Reihen und damit als Übergang auch höher indizierte Reihen bzw. Anordnungen mit höherer Kink-Dichte.

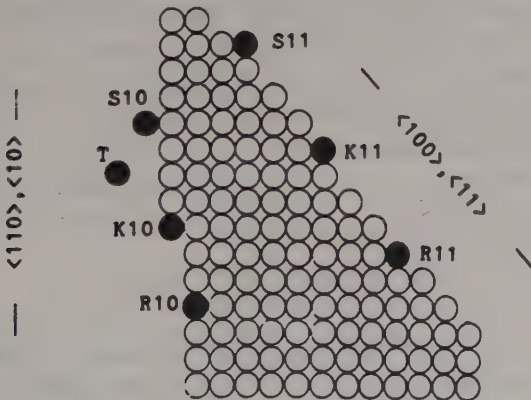


Abb.5-15

Modell einer Monoschicht-Insel auf der (100)-Oberfläche eines fcc-Kristalls. Die verschiedenen Positionen mit ihren Koordinationszahlen sind: T: Terrassenplätze (4); S11, S10: Stufenplätze (6,5); K11, K10: Halbkristall- oder Kinklagen (6), R11, R10: Randplätze (6,7)

Das Schmelzen der Inseln dürfte gerade von den abgerundeten Ecken, d.h. den $\langle 11 \rangle$ -Teilen des Randes, ausgehen. Atome des $\langle 11 \rangle$ -Randes (R11) und Kink-Atome dieses Randes (K11) haben dieselbe Anzahl nächster Nachbarn - 6 - wie Kink-Atome des $\langle 10 \rangle$ -Randes, während $\langle 10 \rangle$ -Randatome 7 nächste Nachbarn haben.

Den Faktor ν kann man also in erster Näherung schreiben:

$$\nu = \alpha \cdot \nu_0 \cdot \exp(-E_a/kT); \quad (5-8)$$

damit ist $E_a = \ln(\nu_0/\nu) + kT \ln \alpha$,

wobei ν_0 ein Frequenzfaktor ist, $\nu_0 = kT/h \approx 1.4 \cdot 10^{-13} \text{s}^{-1}$ und α die Kinkdichte, $\alpha = a/l_{\text{kink}}$ ($a = 2.8 \text{\AA}$, l_{kink} : Abstand zwischen Kink-Lagen).

Im Bereich $T < T_c$ gilt näherungsweise:

$$\alpha = 2 \cdot \exp(-\phi/2kT) \quad (5-9)$$

/139,145/. Die Energie ϕ ist dabei die Bindungsenergie zwischen nächsten Nachbarn in einem Modell-Kristall. Analytische und nicht zu komplizierte Lösungen dieser Art sind meistens nur für idealisierte (Kossel-) Kristalle /147,149/ möglich. Trotzdem wird häufig $\phi = E_c/n$ gesetzt, wobei E_c die Kohäsionsenergie und n die Koordinationszahl ist /148/. Für Pt gilt in dieser Näherung $\phi \approx 0.5 \text{eV} / 92/$.

Mit $F = a^2 N$ ergibt sich für die beiden noch nicht kritischen Inseln der Abb.5-14: $\nu = 0.026 \text{s}^{-1}$ und damit

$$E_a = 2.0 \text{eV} + 0.058 \text{eV} \cdot \ln \alpha = 1.8 \text{eV} \quad (5-10)$$

Die Kinkdichte $\alpha \approx 0.03$ kann nicht aus der Abb.5-13 abgelesen werden, aber es kommt hier nur auf die Größenordnung an, die für die teilweise abgerundeten Insel durchaus zutreffen dürfte. Bei der Aktivierungsenergie handelt es sich um eine fast-makroskopisch abgeleitete Größe, wobei die einzelnen Schritte im Prinzip nicht bekannt sind.

Freyer hat für Pt(110) die Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion mit einer Massentransfer-Technik - Zerfall geätzter Profile bei hohen Temperaturen - gemessen /146,89/. Für die Aktivierungsenergie der Diffusion parallel $[1\bar{1}0]$ ergab sich $E_d = 1.7\text{eV}$, was mit der Aktivierungsenergie der Inselauflösung $E_a = 1.8\text{eV}$ gut übereinstimmt. Das STM-Experiment zur Selbstdiffusion zeigt also explizit, daß die Ablösung von Stufen der ratenbestimmende Schritt beim Zerfall von Oberflächenprofilen ist.

Bisher wurde nicht berücksichtigt, daß die Oberfläche adsorbatbedeckt ist. Eine saubere Oberfläche würde bei 700K 5x25-rekonstruiert sein. In diesem Fall würden die Inseln der Abb.5-13 auch nicht 20% der Oberfläche bedecken, was für das erste Bild der Serie verifiziert wurde ($\pm 5\%$). Äthylen, das bei 700K adsorbiert, sollte fast vollständig dissoziiert sein /111/, und es ist möglich, daß sich eine graphitische Schicht bildet /95-97/. Die Topographien der Abb.5-13 weisen tatsächlich darauf hin. Erstens ist die Inselauflösung teilweise blockiert, zweitens wird die Ausbreitung einer Ad-Schicht nachgewiesen, die allerdings nur mit $\Delta z \approx 0.4\text{\AA}$ abgebildet wird. Sie breitet sich offenbar zunächst auf den Inseln aus, Abb.5-16. Der Teil einer Insel, der noch nicht bedeckt ist, löst sich auf, während der bedeckte Inselrand unverändert bleibt. Die Schicht ist offenbar in den ersten Bildern von 5-13 noch nicht vorhanden, da alle Stufenhöhen gleich sind ($\Delta z = 2.0\text{\AA}$).

Eine typische Kohlenstoff-Bindungslänge zu Metallen beträgt um $2\text{\AA}$ /92/. STM-Untersuchungen an Graphit weisen aber darauf hin, daß durch geringere Leitfähigkeit auch eine kleinere Δz -Auslenkung möglich wäre /91/, so wie dies z.B. lokal bei der Ni(110)-9x4-Phase der Fall ist (Abb.4-7). Allerdings liegt keine STS- oder ϕ -Abbildung des Schichtwachstums vor.

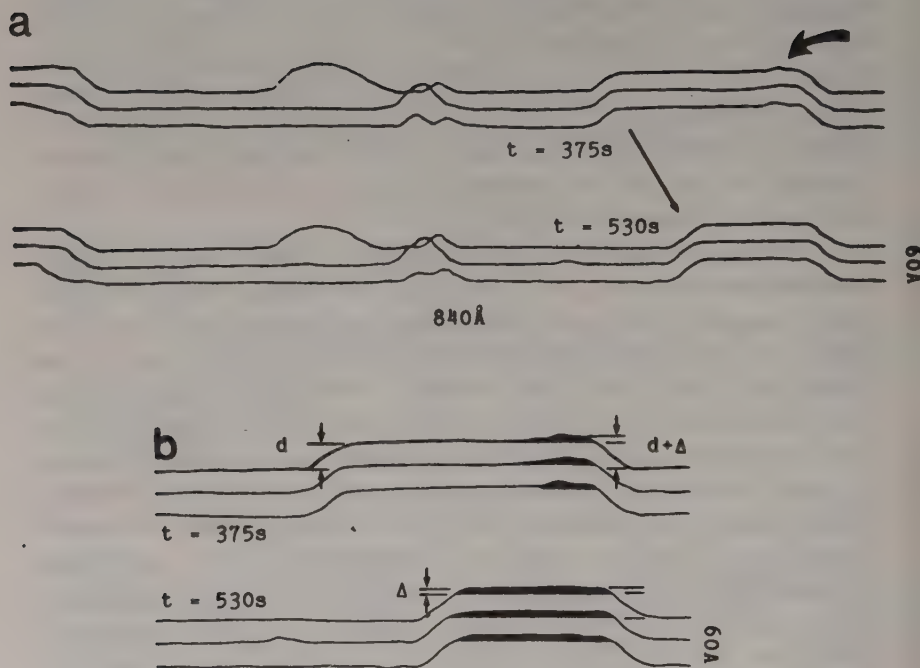


Abb.5-16
Ausschnitte aus Abb.5-13, Bilder 4 und 5

a: $840\text{\AA} \times 60\text{\AA}$. Die runde Struktur (x) entsteht durch seitliches Rastern eines Inselrandes und zeigt besonders genau, daß beide Bilder dasselbe Flächenstück zu verschiedenen Zeiten abbilden. Die Insel rechts schmilzt nur von einer Seite her.

b: (Teil aus a) $404\text{\AA} \times 60\text{\AA}$. Die genaue Vermessung zeigt, daß die Insel nicht chemisch homogen sein kann. Eine Adsorbatschicht, die mit $\Delta z = \Delta \approx 0.4\text{\AA}$ abgebildet wird, breitet sich zunächst auf der Insel aus und verhindert möglicherweise auf der rechten Seite die Auflösung.

Auf die Kinetik der Inselauflösung wirkt sich die Schicht nur wenig aus, denn bei niedriger Bedeckung beeinflusst sie in Gl.5-8 im wesentlichen den präexponentiellen Teil α , was die Energie E_a in Gl.5-10 kaum ändert. Welchen Einfluß das noch nicht zu Graphit kondensierte CH_n -Adsorbat hat, kann bei diesem Experiment nicht entschieden werden. Die Abb.5-17 zeigt einen fortgeschritteneren Zustand des Schichtwachstums.

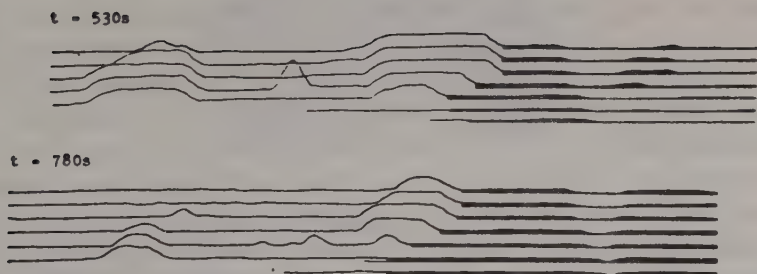


Abb.5-17

Wachstum einer Adsorbatschicht auf Pt(100)

Die beiden Bilder sind Ausschnitte aus Bild 5 der Abb.5-13 und einem Raster, das nach Bild 6 aufgenommen wurde. Der Niveauunterschied von ca.0.4Å, der in Abb.5-13 kaum auffällt - z.B. Bild 6, ++ -, ist teilweise hervorgehoben.

Die fixierende Wirkung von adsorbiertem Kohlenstoff zeigt sich auch in der Topographie einer 'hex.'-rekonstruierten Oberfläche, die teilweise mit Kohlenstoff verunreinigt ist, Abb.5-18: ein 'See' hexagonaler Rekonstruktion ist umgeben von einem 'Gebirge' nichtrekonstruierter Phase. Die ein- und mehrlagigen Inseln können nur durch Defekte fixiert sein, da die Oberfläche zur Präparation der hexagonalen Phase auf $T > 1100\text{K}$ geheizt worden war. Eine adsorbatfreie Pt(100)-Oberfläche bildet unter dieser Bedingung große Terrassen hexagonaler Phase aus, vgl. Abb.5-1.

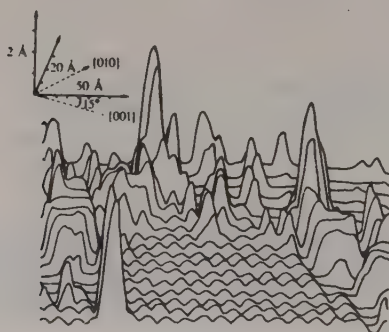


Abb.5-18

Topographie einer mit Kohlenstoff verunreinigten Pt(100)-Oberfläche, die auf $T = 1100\text{K}$ getempert wurde /18/. C-bedeckte Bereiche rekonstruieren nicht: adsorbierter Kohlenstoff fixiert die 1×1 -Phase.

6. Zusammenfassung

Die Ni(110)- und die Pt(100)- Oberfläche und ihre Wechselwirkung mit Adsorbaten wurden mit dem Raster-Tunnelmikroskop untersucht.

Die Ni(110)/O-2x1- und die -3x1(θ=2/3)-Struktur wurden in Bezug auf Strukturmodelle diskutiert. Das Missing-Row-Modell, das bisher aufgrund von Ergebnissen der Ionenstreuung favorisiert worden ist, wäre mit dem STM-Ergebnis wegen der starken Welligkeit der Topographie ($\Delta z \approx 0.5 \text{ \AA}$) kompatibel. Die Aufzeichnung des Strukturübergangs 1x1 $\rightarrow$ 2x1 spricht jedoch gegen ein Modell, das für die Bildung der 2x1-Domänenstruktur Massentransport erfordert, denn monoatomare Stufen bleiben während des Übergangs im großen unverändert.

Auch das Sägezahnmodell wird durch die Strukturabbildung nicht unterstützt, da eine entsprechende Asymmetrie der Fläche konstanten Tunnelstroms nicht festzustellen ist. Die STM-Daten der Topographie und auch der lokalen Barrierenhöhe sind mit symmetrischen, displaziven Modellen, die für die 2x1- und die 3x1-Phase analog aufgebaut sind, (Abb. 4-1e,f, S. 40) gut vereinbar.

Das 9x4-Pseudooxid wird qualitativ anders abgebildet als die chemisorbierten Phasen 2x1, 3x1. Die Abtastungsfläche besteht aus einer 9x4-periodischen Anordnung von flachen Maxima - $\Delta z \approx +0.3 \text{ \AA}$, bezogen auf die nicht-oxidierte Umgebung - und ausgeprägten Minima - $\Delta z \approx -0.7 \text{ \AA}$. Die simultan aufgenommene Spektroskopie zeigt, daß diese auch Minima der Leitfähigkeit des Tunnelkontaktes sind. Die 9x4-Topographie ist damit ein Beispiel für die Einmischung der lokalen elektronischen Struktur in die Ortsabbildung. Die Leitfähigkeitsminima belegen auch den Oxid-Charakter der Phase, d.h. die Existenz lokalisierter Zustände.

Die durch Adsorption von Sauerstoff induzierten Strukturübergänge der Ni(110)- Oberfläche wurden durch Folgen von Topographien dargestellt, wobei die Oberfläche während der Adsorption gerastert wurde. Für T=470K ist der beobachtete Vorgang konsistent mit Untersuchungen der Kinetik: die 2x1-Phase breitet sich durch Inselwachstum aus. Bei der

Untersuchung großer Testflächen ($\sim 1000\text{\AA}$) wurden die chemisorbierten Phasen nicht lokal aufgelöst. Auf einer Rasterweite von $\sim 10\text{\AA}$ erscheint die Rekonstruktion in die 2×1 -Phase als Aufrauhung ($\Delta z = 0.3\text{\AA}$) und der bei höherer Dosis folgende Übergang $2\times 1 \rightarrow 3\times 1$ als teilweise Glättung einer monoatomar flachen Terrasse. Die Zuordnung ergibt sich aus den jeweiligen O_2 -Dosen beim LEED-Vorversuch. Insbesondere folgt, daß bei 470K kein Effekt der Abschattung durch die Spitze festzustellen ist.

Für $T = 420\text{K}$ und 340K sind die Phänomene nicht so deutlich mit Strukturveränderungen korrelierbar. Ein recht drastischer Effekt tritt während der in situ-Adsorption bei einer Dosis von ca. 1L O_2 auf: in der ersten Atomlage bilden sich Löcher, die sich mit höherer Dosis ausbreiten. Das Wachstum sättigt bei ca. 5L O_2 ; in diesem Zustand zeigt das Beugungsbild die 9×4 -Reflexe.

Die Löcher dürften mit der 9×4 -Keimbildung zu tun haben: dafür spricht, daß das Phänomen bei niedrigerer Temperatur auch bei niedrigerer Dosis auftritt. Zudem zeigen die Ergebnisse für 470K - bei dieser Temperatur werden die chemisorbierten Phasen erst vollständig ausgebildet, bevor Oxid-Keimbildung einsetzt -, daß während der Chemisorption keine Löcher gebildet werden.

Bei einer weiterführenden STM-Untersuchung wäre es erstens wichtig, die Strukturen lokal aufzulösen. Zweitens müßten Experimente bei verschiedenen Dosierungen und jeweils mit kontinuierlicher und stufenweiser Adsorption durchgeführt werden, da bei niedrigeren Temperaturen sicher auch die Abschattung und damit die Oberflächendiffusion eine Rolle spielt.

Bei einer Dosis $> 5\text{L O}_2$ wachsen für $T \sim 400\text{K}$ Inseln ungeordneter Strukturen. Die lokale Abbildung einer 9×4 -Domäne hat gezeigt, daß diese Phase im großen - Rasterweite oder Auflösung betreffend - flach abgebildet wird. Die Strukturen sollten deshalb ungeordnetes Oberflächenoxid darstellen.

Die thermodynamisch stabile ($\begin{smallmatrix} 12 & 1 \\ -1 & 5 \end{smallmatrix}$)-Phase der $\text{Pt}(100)$ -Oberfläche wird im wesentlichen durch die Periodizität in $\langle 1,5 \rangle$ -Richtung dargestellt ($\Delta z = 0.5\text{\AA}$); die Welligkeit in $\langle 12,1 \rangle$ -Richtung ist schwach erkennbar ($\Delta z < 0.1\text{\AA}$). Die

$\langle 1,5 \rangle$ -Welligkeit ist näherungsweise durch ein Strukturmodell für Pt(100)-'hex.' bzw. Ir(100)- 5×1 zu erklären. In der hochaufgelösten Topographie sind jedoch die fünffachen Perioden nicht so strukturiert, wie es aufgrund des Modells zu erwarten wäre. Allerdings weist die deutlich strukturierte ϕ -Abbildung darauf hin, daß auch die lokale Änderung der Barrierenhöhe die Topographie beeinflusst.

Großflächige ($\sim 1000 \text{ \AA}$) Topographien der 'hex.'-Domänenstruktur haben gezeigt, daß auf einer monoatomar flachen Terrasse jeweils nur eine Domäne der stabilen 'rotiert hexagonalen' Phase existiert. Dies gilt nicht für die lokal ähnliche 5×25 ('hex')-Struktur. Hierfür wurden Domänen unterschiedlicher Orientierung und Phase nachgewiesen. Ein qualitatives Ergebnis ist daher, daß die Aktivierungsenergie für das Herausdrängen einer Domänengrenze aus einer Terrasse vergleichbar ist mit der Aktivierungsenergie für die 'hex.'-Bildung.

Die Aufhebung der Rekonstruktion durch die Adsorbate CO, NO und Äthylen wurde untersucht durch Raster großer 'hex.'-Domänen bei gleichzeitiger Adsorption. Die dabei entstehende 1×1 -Phase wird durch Pt-Inseln einer Monolage identifiziert, die sich durch den Übergang in die Phase geringerer Dichte bilden.

Die adsorbatbedeckte 1×1 -Phase wächst auf der 'hex.'-Domäne anisotrop. Die Richtung schnellen Wachstums ist durch die Domänenorientierung gegeben: es ist die $\langle 12,1 \rangle$ -Richtung, die man bei der STM-Abbildung einer 'hex.'-Domäne auch intuitiv als Vorzugsrichtung bezeichnen würde. Prinzipiell wird durch ein Strukturmodell diese Vorzugsrichtung erklärt.

Die Keimbildung für diesen Wachstumsprozeß hängt davon ab, ob der Strukturübergang durch Adsorption von NO(CO) oder von Äthylen induziert wird. Im ersten Fall wird die 1×1 -Ausbreitung offenbar nicht von Defekten der Oberfläche beeinflusst. Dies spricht für homogene Keimbildung und ist damit in Übereinstimmung mit anderen Kinetik-Untersuchungen. Im Fall der C_2H_4 -Adsorption geht das 1×1 -Wachstum von Stufen aus. Dies wurde in mehreren Experimenten reproduziert und weist daher heterogene Keimbildung nach.

Der thermisch aktivierte Übergang $1 \times 1 \rightarrow \text{'hex.'}$ kann wegen der thermischen Ausdehnung nur indirekt dargestellt werden: eine 1×1 -Inselphase, die durch CO- oder NO-Adsorption aus der 'hex.' präpariert worden ist, wird kurz (ca. 1s) auf verschiedene Temperaturen geheizt. Mit steigender Heiztemperatur kondensieren zunächst die Inseln um: der mittlere Inseldurchmesser nimmt zu. Dann werden 5×25 -Domänen gebildet - wobei entsprechend die gesamte Inselfläche abnimmt. Bei noch höherer Heiztemperatur (545K) werden größere Domänen gebildet, und die Inseln sind fast verschwunden. Durch die Umkondensation bei niedrigeren Temperaturen - unterhalb der 5×25 -Bildung - erhöht sich auch der mittlere Inselabstand. Es wurde gezeigt, daß in diesem Temperaturbereich die Diffusionslänge einzelner Pt-Atome während des Heizens in guter Näherung gerade mit diesem Abstand übereinstimmt.

Die Selbstdiffusion der Pt-Oberfläche bei 700K wurde durch eine Folge von Topographien abgebildet: die Inseln der 1×1 -Phase, die durch Äthylen-Adsorption bei dieser - konstant gehaltenen - Temperatur während der Abtastung präpariert wurde, lösen sich mit einer Rate auf, die auf der Zeitskala des Experiments meßbar ist. Wenn sie eine kritische Größe erreicht haben, zerfallen sie schneller.

Eine parameterfreie Bestimmung der Aktivierungsenergie für diesen Prozeß ist durch Messung der Zerfallsrate bei nur einer Temperatur nicht möglich. Ein einfacher Ansatz, der als Parameter einen Frequenzfaktor und die aus einem Modell bekannte Kink-Dichte des Inselrandes als Funktion der Temperatur enthält, ergibt aber eine Aktivierungsenergie, die näherungsweise mit der Aktivierungsenergie der sog. Massentransport-Selbstdiffusion einer Pt-Oberfläche übereinstimmt. Dies ist ein experimenteller Hinweis darauf, daß für beide Prozesse die Bildung von Ad-Atomen auf Terrassen, d.h. die Ablösung von Atomen aus Stufen, der ratenbestimmende Schritt ist.

Literatur

- /1/ G.Binnig, H.Rohrer,
J.Appl.Phys.40,178(1982),
G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel
Phys.Rev.Lett.49,57(1982), 50,120(1983)
Phys.Bl.39,16,176(1983)
Surf.Sci.126,236(1983)
- /2/ G.Binnig, H.Rohrer, Surf.Sci.152/153,17(1985)
- /3/ G.Binnig, H.Rohrer, IBM J.Res.Develop.30,355(1986)
- /4/ R.J.Behm, W.Hösler "Scanning Tunneling Microscopy"
in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces VI"
Hrsg. R.Vanselow u. R.Hove, Springer Verlag Berlin 1986
- /5/ C.B.Duke, in Solid State Physics, Bd.10 Hrsg.: F.Seitz,
D.Turnbull, H.Ehrenreich, Academic Press, New York, 1969
- /6/ J.Frenkel, Phys.Rev.36,1104(1930)
- /7/ P.Estrup in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces V",
Hrsg. R.Vanselow u.R.Howe, Springer, Berlin, 1985
- /8/ G.Ertl, J.Küppers, 'Low Energy Electrons and Surface
Chemistry', VCH Verlagsges., Weinheim, 1985
- /9/ J.Tersoff, D.R.Hamann, Phys.Rev.Lett.50,1998(1983),
Phys.Rev.B31,805(1985)
- /10/ N.Garcia, C.Ocal, F.Flores, Phys.Rev.Lett.50,2002(1983)
- /11/ E.Stoll, Surf.Sci.143,L411(1984)
- /12/ K.A.Müller in 'Structural Phase Transitions I',
Topics in Current Physics, Springer, 1981
D.Turnbull: 'Phase Changes',
Solid State Physics 3,225(1956)
- /13/ E.Ritter, R.J.Behm, Proc. ICSOS 2, Amsterdam, 1987
- /14/ R.J.Behm, W.Hösler, E.Ritter, G.Binnig,
Phys.Rev.Lett.56,228(1986)
- /15/ R.J.Behm, W.Hösler, E.Ritter, G.Binnig,
J.Vac.Sci.Technol.A4,1330(1986)
- /16/ W.Hösler, E.Ritter, R.J.Behm,
Ber.Bunsenges.Phys.Chem.90,205(1986)
- /17/ E.Ritter, R.J.Behm, G.Pötschke, J.Wintterlin,
Surf.Sci.181,403(1987)
- /18/ W.Hösler, R.J.Behm, E.Ritter,
IBM J.Res.Develop.30,403(1986)
- /19/ R.Smoluchowski, Phys.Rev.60,661(1941)
- /20/ C.R.Brundle, J.Q.Broughton in "Chemical Physics
of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", D.A.King
und D.P.Woodruff (Hrsg.), Elsevier Sci.Publ.Comp.,
Amsterdam
- /21/ J.Wintterlin, Diplomarbeit, Univ. München, 1985

- /22/ R.J.Behm, G.Ertl, J.Wintterlin,
Ber.Bunsenges.Phys.Chem.90,294(1986)
R.J.Behm, G.Ertl, V.Penka, R.Schwankner, J.Vac.Sci.
Technol.A3,1595(1985)
- /23/ K.Baberschke, U.Döbler, L.Wenzel, D.Arvanitis,
Phys.Rev.B33,5910(1986)
- /24/ P.R.Norton, P.E.Bindner, T.E.Jackman,
Surf.Sci.175,313(1986)
- /25/ B.Koiller, L.M.Falicov, J.Phys.C 7,299(1974)
- /26/ T.N.Rhodin, G.Ertl, 'The Nature of the Surface Chemical
Bond', North Holland Publ.Comp., Amsterdam, 1979
- /27/ K.Jacobi, H.H.Rotermund, Surf.Sci.133,401(1983),
K.Jacobi, H.H.Rotermund, Surf.Sci.116,435(1982),
Y.P.Hsu, K.Jacobi, H.H.Rotermund,
Surf.Sci.117,581(1982)
- /28/ R.G.Smeenk, R.M.Tromp, F.W.Saris,
Surf.Sci.107,429(1981)
- /29/ R.G.Smeenk, R.M.Tromp, J.F.van der Veen, F.W.Saris,
Surf.Sci.95,156(1980)
- /30/ M.Schuster, C.Varelas, Surf.Sci.134,195(1983)
- /31/ A.M.Baro, Ch.Gerber, E.Stoll, A.Baratoff, G.Binnig,
H.Rohrer, F.Salvan, Phys.Rev.Lett.52,1304(1984)
- /32/ G.Binnig, H.Rohrer, Spektrum d.Wissenschaft 10,62(1985)
- /33/ H.Niehus, G.Comsa, Surf.Sci.151,1171(1985)
- /34/ S.Masuda, M.Nishijama, Y.Sakisaka, M.Onchi,
Phys.Rev.B25,863(1982)
- /35/ T.Engel, K.H.Rieder, Surf.Sci.148,321(1984)
- /36/ J.W.May, L.H.Germer, Surf.Sci.11,443(1968)
- /37/ P.H.Holloway, R.A.Outlaw, Surf.Sci.111,300(1981)
- /38/ J.W.Christian, "The Theory of Transformations in Metals
and Alloys" (2.Aufl.), Pergamon Press, Oxford(1975)
- /39/ P.H.Holloway, J.Vac.Sci.Technol.18,653(1981)
- /40/ K.K.Verheij, J.A.van den Berg, D.G.Armour,
Surf.Sci.84,408(1979)
- /41/ J.A.van den Berg, L.K.Verheij, D.G.Armour,
Surf.Sci.91,218(1980)
- /42/ L.L.Kesmodel, L.H.Dubois, G.A.Somorjai,
J.Chem.Phys.70,2180(1979)
- /43/ G.Binnig, H.Fuchs, E.Stoll, Surf.Sci.169,1295(1986)
- /44/ H.P.Bonzel, E.E.Latta, Surf.Sci.76,275(1978)
- /45/ G.Ertl, Surf.Sci.6,208(1967)
G.W.Simmons, D.F.Mitchell, K.R.Lawless,
Surf.Sci.8,130(1967)
- /46/ P.R.Norton, R.L.Tapping, J.W.Goodale
Surf.Sci.65,13(1977)
- /47/ D.A.Read, G.Ehrlich, Surf.Sci.105,603(1981)

- /48/ G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Weibel,
Surf.Sci.131,L379(1983)
- /49/ I.K.Robinson, Phys.Rev.Lett.50,1145(1983),
W.Moritz, D.Wolf, Surf.Sci.88,L29(1979),
Y.Kuk, Bull.Am.Phys.Soc.28,260(1983)
- /51/ G.Doyen, D.Drakova, Surf.Sci.178,375(1986)
- /52/ G.Doyen et al., in Vorbereitung
- /54/ R.W.Godby, G.A.Bebesh, R.Haydock, V.Heine
Phys.Rev.B32,655(1985)
- /55/ M.D.Thompson, H.B.Huntington, Surf.Sci.116,522(1982)
- /56/ F.P.Fehlner, N.F.Mott, Oxidation of Metals 2,59(1970)
- /57/ G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, E.Stoll
Surf.Sci.144,321(1984)
- /58/ U.H.Babst, Surf.Sci.181,157(1987),
M.Aguilar, P.J.Pascual, A.Santisteban,
IBM J.Res.Develop.30,525(1986)
J.Becker, Surf.Sci.181,200(1987)
P.H.Schroer, J.Becker, IBM J.Res.Develop.30,543(1986)
- /59/ S.Viera, IBM J.Res.Develop.30,553(1986)
- /60/ J.Stöhr in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces V",
Hrsg. R.Vanselow u.R.Howe, Springer, Berlin, 1985
- /61/ N.Garcia, IBM J.Res.Develop.30,533(1986)
- /64/ J.A.Barker, I.P.Batra, Phys.Rev.B27,3183(1983),
J.Stöhr, R.Jäger, T.Kendelewicz,
Phys.Rev.Lett.49,142(1982)
- /65/ A.G.Nauvometz, Yu.S.Vedula, Surf.Sci.Reports 4,365(1985)
- /66/ R.Gomer, Surf.Sci.38,373(1973)
J.R.Chen, R.Gomer, Surf.Sci.79,413(1979)
- /67/ J.Simmons, J.Appl.Phys.34,1793(1963)
- /68/ J.Bardeen, Phys.Rev.Lett.6, 57(1961)
- /69/ B.Lang, Surf.Sci.53,317(1975),
D.W.Blakeley, G.A.Somorjai, Surf.Sci.65,419(1977)
- /70/ G.L.Kellogg, T.T.Tsong, P.Cowan, Surf.Sci.70,485(1978)
D.W.Bassett, Surf.Sci.53,74(1975)
- /71/ P.Wynblatt, N.A.Giostein,
Surf.Sci.12,109(1968), 22,125(1970)
- /72/ D.W.Bassett, P.R.Webber, Surf.Sci.70,520(1978)
- /73/ T.T.Tsong, J.Chem.Phys.55,4658(1971),
D.W.Bassett, M.J.Parsley, Nature 221,1046(1969)
- /75/ C.Herring in R.Gomer u. C.S.Smith (Hrsg.):
'Structure and Properties of Solid Surfaces',
Chicago 1953
G.Wulff, Z.Kristall.Mineral.34,449(1901)
- /76/ D.G.Fedak, N.A.Giostein, Surf.Sci.8,77(1967)
- /77/ W.Moritz, Habilitationsschrift, Univ.München, 1984
- /78/ M.A.Van Hove, R.J.Koestner, P.C.Stair, J.P.Biberian,
L.L.Kesmodel, I.Bartos, G.A.Somorjai,
Surf.Sci.103,189(1981)

- /79/ P.R.Norton, J.Davis, D.K.Creber, C.W.Sitter, T.E.Jackman
Surf.Sci.108,205(1981)
- /80/ H.van Kempen, G.F.A. van de Walle,
IBM J.Res.Develop.30,509(1986)
- /81/ A.Stemmer, R.Reichelt, A.Engel, J.P.Rosenbusch, M.Ringger,
H.R.Hidber, H.J.Güntherodt, Surf.Sci.181,394(1987)
- /82/ H.W.Fink, IBM J.Res.Develop.30,460(1986)
- /83/ N.Garcia, J.A.Barker, I.P.Batra,
J.Electron Spectr.Relat.Phenom.30,137(1983)
- /84/ J.Tersoff, M.J.Cardillo, D.R.Haman
Phys.Rev.B32,5044(1985)
N.Esbjerg, J.K.Norskov, Phys.Rev.Lett.45,807(1980)
- /85/ P.H.Dawson, W.C.Tam, Surf.Sci.81,164(1979)
- /86/ P.H.Holloway, J.B.Hudson, Surf.Sci.43,123(1974)
- /87/ D.F.Mitchell, P.B.Sewell, M.Cohen, Surf.Sci.61,355(1976)
- /88/ W.Moritz, in Vorber.
für ein analoges Modell für Cu(110) vgl:
J.R.Noonan, H.L.Davis, Oak Ridge Nat.Lab., Solid State
Div.Rep.ORN-5850,43(1981)
- /89/ N.Freyer, H.P.Bonzel, Surf.Sci.160,L501(1985)
- /90/ E.Hartmann, Diplomarbeit, TU München, 1987
- /91/ J.Tersoff, Phys.Rev.Lett.57,440(1986)
J.M.Soler, A.M.Barro, N.Garcia, H.Rohrer
Phys.Rev.Lett.57,444(1986)
- /92/ CRC Handbook of Chem.and Phys., 67.Aufl.1987
- /93/ R.G. Musket, W.McLean, C.A.Colmenares, D.M.Makowiecki,
W.J.Siekhaus, Appl.Surf.Sci.10,107(1987)
- /94/ R.Chicon, M.Ortuno, J.Abellan, Surf.Sci.181,107(1987)
- /95/ M.Abon, J.Billy, J.C.Bertolini, B.Tardy
Surf.Sci.167,L187(1986)
- /96/ D.W.Blakely, G.A.Somorjai, J.Catal.42,181(1976)
- /97/ W.H.Weinberg, H.A.Deans, R.P.Merrill,
Surf.Sci.41,312(1986)
- /99/D.A.Abraham, H.J.Mamin, E.Ganz, J.Clarke
IBM J.Res.Develop.30,492(1986)
- /100/U.Stauffer, R.Wiesendanger, L.Eng, L.Rosenthaler
M.R.Hidber, H.J.Güntherodt, zur Veröff.eingereicht
- /101/J.A.Kubby, B.M.Siegel, J.de Physique C2,107(1986)
- /102/Sir G.Taylor, Proc.Roy.Soc.London A280, 383(1964)
- /103/M.Avrami, J.Chem.Phys.7,1103(1939),8,212(1940),9,177(1941)
- /104/N.D.Lang, Phys.Rev.Lett.56,1164(1986),55,230(1985)
- /106/K.H.Rieder, Appl.Surf.Sci.2,75(1978)
- /107/G.Broden, G.Pirug, H.P.Bonzel, Surf.Sci.72,45(1978)***
- /108/R.J.Behm, P.A.Thiel, P.R.Norton, G.Ertl
J.Chem.Phys.78,7437(1983)
P.A.Thiel, R.J.Behm, P.R.Norton, G.Ertl
J.Chem.Phys.78,7448(1983)

- /109/T.E.Jackman, K.Griffith, J.A.Davies, P.R.Norton
J.Chem.Phys.79,3529(1984)
- /111/A.E.Morgan, G.A.Somorjai, J.Chem.Phys.51,3309(1969)
K.Boron, D.W.Blakely, G.A.Somorjai,Surf.Sci.41,157(1974)
- /112/V.Penka, Dissertation, Univ.München, 1985
- /113/H.Hopster, H.Ibach, G.Comsa, J.Catalysis 46,37(1977)
- /114/D.W.Blakely, G.A.Somorjai, J.Catalysis 42,181(1976)
- /115/B.Minnigerode, Nachr.Akad.Wiss.Göttingen
Math.Phys.Kl.2A, 184,195(1884)
J.Brandmüller, F.X.Winter, Z.Kristallogr.172,191(1985)
- /116/S.M.Davies, G.A.Somorjai, Surf.Sci.91,73(1980)
- /117/J.A.Venables, G.D.T.Spiller, M.Hanbrücken
Rep.Prog.Phys.47,399(1984)
- /120/E.Hartmann, Diplomarbeit, TU München, 1987
- /121/C.Schneider, S.Hameroff: 'NanoTechnology, Feynman
Machines and Scanning Tunneling Microscopy'
Optical Sciences Center, Univ. of Arizona, 1986
- /122/M.C.Payne, J.C.Inkson, Surf.Sci.159,485(1985)
- /123/S.Gasiorowicz, Quantum Physics, Wiley, New York, 1974
- /124/E.Lang, Dissertation, Univ.Erlangen, 1982
- /125/S.Chiang, R.J.Wilson, IBM J.Res.Develop.30,515(1986)
- /127/U.Staufer, pers.Mitteilung
- /129/G.E.Becker, H.D.Hagstrum, Surf.Sci.30,505(1972)
- /130/H.P.Bonzel, C.R.Helms, S.Kelemen,
Phys.Rev.Lett.35,1237(1975)
- /131/J.Küppers, H.Michel, Appl.Surf.Sci.3,179(1979)
- /132/O.K.Anderson, Phys.Rev.B2,883(1970)
- /133/N.D.Lang, W.Kohn, Phys.Rev.B1,4555(1970)
N.D.Lang in 'Solid State Physics', Bd.28, Hrsg:
H.Ehrenreich, F.Seitz, D.Turnbull, Academic Press,
New York, 1973
- /134/G.Binnig, K.H.Frank, H.Fuchs, N.Garcia, B.Reihl,
H.Rohrer, F.Salvan, A.R.Williams, Phys.Rev.Lett.55,991
(1985)
- /135/P.M.Echenique, J.R.Pendry, J.Phys.C11,2065(1978)
- /136/N.Garcia, IBM J.Res.Develop.30,533(1986)
- /137/G.Zinsmeister, Thin Solid Films,
2,497(1968),4,363(1969),7,51(1971)
- /138/E.Bauer, Z.Kristallogr.110,372(1958)
- /139/H.J.Leamy, G.H.Gilmer, K.A.Jackson in 'Surface Physics
of Materials', Bd.1, Hrsg.J.M.Blakely,
Academic Press, New York, 1975
- /141/G.Binnig, N.Garcia, H.Rohrer, J.M.Soler, F.Flores
Phys.Rev.B30, 4816(1984)
- /142/K.Heinz, E.Lang, K.Strauss, K.Müller,
Appl.Surf.Sci.11/12,611(1982)
- /143/H.P.Bonzel, T.E.Fischer, Surf.Sci.51,213(1975)
H.P.Bonzel, G.Piruz, Surf.Sci.62,45(1977)

- /144/A.Baratoff, Physica 127B,143(1984)
R.S.Becker, J.A.Golovchenko, B.Swartzentruber,
Phys.Rev.Lett.55,987(1985)
- /145/J.M.Blakely, M.Elzenberg in 'Chemical Physics
and Heterogeneous Catalysis', Hrsg.D.A.King,D.P.Woodruff
Elsevier.Sci.Publ.Comp.Ansterdam,1981
- /146/N.Freyer, Dissertation, D82(Diss.T.H.Aachen), 1985
- /147/P.Wynblatt, N.A.Gjostein, Surf.Sci.12,109(1975)
- /148/D.W.Bassett, Surf.Sci.53,74(1975)
- /149/R.Kern, G.Le Lay, J.J.Metois, 'Basic Mechanisms in the
Early Stages of Epitaxy', Current Topics in Materials
Science, Bd.3, Hrsg.E.Kaldis, Oxford, 1979
- /150/K.Hartig,A.P.Janssen, J.A.Venables,Surf.Sci.74,69(1978)
- /151/G.D.T.Spiller, P.Akhter, J.A.Venables,
Surf.Sci.131,517(1983)
- /152/M.Drechsler, J.J.Metois, J.C.Heyraud,
Surf.Sci. 108, 549(1981)
- /153/W.K.Burton, N.Cabrera, F.C.Frank,
Philos.Trans.R.Soc.London Ser.A 243,299(1951)
- /154/H.van Beijeren, I.Nolden, 'The Roughening Transition'
Inst.f.theor.Physik, TH Aachen, im Druck,
C.Rottman, M.Wortis, Phys.Rev.B24, 6274(1981)

Lebenslauf

18. Januar 1955	geboren in Weissenburg
Mai 1974	Abitur am Werner von Siemens-Gymnasium Weissenburg
Oktober 1974	Immatrikulation an der Universität Erlangen-Nürnberg in den Fächern Mathematik und Physik (L.a.G.)
1975/1976	Zivildienst in Weissenburg
Mai 1976	Immatrikulation an der Ludwig-Maximilians-Universität München in Physik
Mai 1977	Vordiplom
Mai 1983	Beginn einer Diplomarbeit über "Die Wechselwirkung metastabiler Edelgasatome mit GaAs(110)- und Si(111)-Oberflächen" am Institut für Physikalische Chemie der Univ. München unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl
Juli 1984	Diplom in Physik
Oktober 1984	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Univ. München unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl

